

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

29-й ГОД ИЗДАНИЯ

1961

ТОМ 139, № 2

СОДЕРЖАНИЕ

### МАТЕМАТИКА

Стр.

|   |     |
|---|-----|
| Ю. Е. Аленицын. Об областях изменения систем коэффициентов функций, представимых суммой интегралов Стильтьеса . . . . .                 | 263 |
| Г. В. Аржанов. Разрешимость одного типа нелинейной краевой задачи . . . . .   | 267 |
| И. С. Аршон. Теорема типа теоремы Фрагмена — Линделефа для линейной эллиптической системы . . . . .                                     | 271 |
| В. Г. Болтянский. Моделирование линейных оптимальных быстрых действий при помощи релейных схем . . . . .                                | 275 |
| Т. Г. Гегелиа. О свойствах многомерных сингулярных интегралов в пространстве $L_p(S_p)$ . . . . .                                       | 279 |
| А. Е. Гельман. О мажорантных уравнениях . . . . .   | 283 |
| Б. Левшенко. О бесконечномерных пространствах . . . . .   | 286 |
| Г. С. Литвинчук. Об одной задаче, обобщающей краевую задачу Карлемана . . . . .   | 290 |
| Л. Г. Михайлов. Об одной граничной задаче линейного сопряжения . . . . .  | 294 |
| С. Г. Овсепян. О некоторых однородных краевых задачах для дифференциальных операторов с постоянными коэффициентами . . . . .            | 298 |
| В. А. Плисс. Об ограниченности решений некоторых нелинейных дифференциальных уравнений третьего порядка . . . . .                       | 302 |
| М. Л. Расулов. Условия корректности одномерных смешанных задач . . . . .  | 305 |
| Я. С. Сметанич. Об исчислениях высказываний с дополнительной операцией . . . . .  | 309 |
| В. Х. Харасахал. Об одном методе исследования линейных систем дифференциальных уравнений с квазипериодическими коэффициентами . . . . . | 313 |
| А. В. Штраус. О некоторых семействах расширений симметрического оператора . . . . .   | 316 |

### КИБЕРНЕТИКА И ТЕОРИЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ

|  |     |
|--|-----|
| М. Н. Вайнцвайг. О мощности схем из функциональных элементов . . . . .   | 320 |
| В. А. Василенко. О возможности обобщения принципа инвариантности в линейных системах автоматического регулирования с переменными параметрами . . . . . | 324 |

### МЕХАНИКА

|  |     |
|--|-----|
| С. А. Харламов. О движении гироскопа в кардановом подвесе при наличии момента вокруг оси собственного вращения . . . . . | 327 |
|--|-----|

### ГИДРОМЕХАНИКА

|  |     |
|--|-----|
| Е. А. Новиков. О спектре энергии турбулентного потока несжимаемой жидкости . . . . . | 331 |
|  | 257 |

|  |     |
|--|-----|
| Л. Е. Стернин. О границе области существования безударных оптимальных сопл . . . . . | 335 |
|--|-----|

## ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

|   |     |
|---|-----|
| А. Я. Александров. Решение осесимметричных задач теории упругости при помощи аналитических функций . . . . .            | 337 |
| Л. С. Срубщик и В. И. Юдович. Асимптотика уравнений большого прогиба круглой симметрично нагруженной пластины . . . . . | 341 |

## ФИЗИКА

|   |     |
|---|-----|
| Б. А. Арбузов, А. Н. Тавхелидзе и Р. Н. Фаустов. К вопросу о массе фермиона в $\gamma^5$ -инвариантной модели квантовой теории поля . . . . . | 345 |
| В. Л. Ермолаев. Сферы действия тушения в случае переноса энергии по триплетным уровням . . . . .  | 348 |
| А. И. Осипов. О вероятности превращения колебательной энергии кислорода при столкновении с молекулой двуокиси азота . . . . .                 | 351 |
| А. Г. Самойлович, И. Я. Коренблит и И. В. Даховский. Анизотропное рассеяние электронов на ионизированных примесях . . . . .                   | 355 |

## ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

|  |     |
|--|-----|
| В. И. Лихтман, Л. С. Брюханова и И. А. Андреева. О длительной прочности металлов . . . . . | 359 |
|--|-----|

## ХИМИЯ

|  |     |
|--|-----|
| М. И. Горяев и Г. А. Толстикова. Синтез $\beta$ -цедрена . . . . .   | 363 |
| В. И. Гунар и С. И. Завьялов. Новый путь синтеза производных хинолизида . . . . .  | 367 |
| Г. Я. Дубур и Г. Я. Ванаг. <i>o</i> -(2,3 (CO), 6,5 (CO)-дibenзоиленизоникотиноил)-бензойная кислота . . . . .   | 369 |
| В. А. Измаильский и В. А. Глушенков. Спектры поглощения производных дифенилметана и дифенилэтана, содержащих нитро- и amino-группы в разных ядрах . . . . .                    | 373 |
| Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин и Ю. И. Петров. О гидрогенизации $\alpha$ -кетокислот над коллоидным палладиевым катализатором . . . . .                                    | 377 |
| М. Ю. Лукина, С. В. Зонова, М. А. Марков, В. А. Оводова и Б. А. Казанский. Превращения изопропенилциклопропана в присутствии кизельгура . . . . .                              | 381 |
| Б. М. Михайлов и Л. С. Васильев. Реакции диборана и алкилдиборанов с эфирами борной и алкилборных кислот и их тиоаналогами . . . . .   | 385 |
| О. А. Реутов, Т. А. Смолина и В. А. Калявин. Реакция изотопного обмена замещенных бензилмеркуробромидов с бромной ртутью, меченной радиоактивным изотопом $Hg^{203}$ . . . . . | 389 |
| П. И. Санин, В. В. Шер, Л. Ф. Чернявская и Н. В. Мелентьева. Антиокислители типа диалкилдитиофосфатов металлов . . . . .   | 393 |
| А. В. Топчиев, В. П. Алания и В. А. Сопрано. Синтез $\alpha$ -фурилнитроэтилена и исследование его способности к полимеризации . . . . .                                       | 396 |

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

|   |     |
|---|-----|
| Х. И. Амирханов и А. М. Керимов. Теплоемкость $c_p$ воды и водяного пара при высоких температурах и больших давлениях . . . . .   | 398 |
| Х. Л. Арван, Г. А. Корсуновский и С. Ю. Лебедев. Фотовосстановление и деметилирование тиазиновых красителей на золе кремнезема . . . . .  | 402 |
| В. А. Ларин и Н. А. Бах. Окисление и восстановление радикальными продуктами радиолиза органических соединений . . . . .   | 406 |
| М. А. Проскурнин, В. А. Шарпаты, В. И. Смирнова, Н. М. Померанцев, Г. Н. Кузьминцева и Т. А. Симонова. Превращение окислительной компоненты радиолиза в системе нитрат — вода . . . . . | 410 |
| И. Л. Розенфельд и И. С. Данилов. К механизму возникновения и развития питтинговой коррозии на нержавеющих сталях . . . . .   | 414 |
| А. Н. Шидловская и Я. К. Сыркин. Дипольные моменты некоторых илидов и дифенилциклопропенона . . . . .   | 418 |
| К. И. Щелкин. О доказательстве неосуществимости сильных дефлаграций и слабых детонаций . . . . .  | 420 |

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

|   |     |
|---|-----|
| И. Н. Плаксин, М. А. Беляков, В. Л. Рентьегин и Л. П. Старчик. Применение ядерной реакции ( $\alpha, n$ ) для определения некоторых элементов в растворах . . . . . | 424 |
| Л. А. Шрейнер и К. М. Садиленко. Физико-химическое влияние жидких сред на износ стали и твердого сплава при трении о горные породы . . . . .                        | 427 |



- В. Н. Сакс. Новые данные о нижне- и среднеюрских белемнитовых фаунах Сибири . . . . . 431

## МИНЕРАЛОГИЯ

- Л. Н. Когарко. О бесхлорном шайрерите нефелиновых сиенитов Ловозерского массива (Кольский полуостров) . . . . . 435

## ПЕТРОГРАФИЯ

- Б. М. Владимиров и В. Н. Знамеровский. Кимберлитовая трубка на юге Сибирской платформы . . . . . 438  
В. А. Забелин. Исследование опалов и опалсодержащих пород адсорбционно-структурным методом . . . . . 442  
П. В. Зарицкий. Сульфидные конкреции угленосных отложений Донбасса и минералогическая форма дисульфида железа . . . . . 446

## ГЕОХИМИЯ

- И. И. Литвин. Малые элементы в нижнемеловых породах Днепровско-Донецкой впадины . . . . . 450  
Ю. П. Масуренков и С. И. Пахомов. К геохимии хлора . . . . . 453  
И. Е. Старик, Д. С. Николаев, Ю. В. Кузнецов и В. К. Легин. Соотношение радиоактивности осадков Азовского и Черного морей . . . . . 456

## ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

- А. М. Медведева и И. К. Чепикова. О *Protoleiosphaeridium sorediforme* Tim. и *Pr. conglutinatum* Tim. из нефтей и пород Волго-Уральской области . . . . . 461

## ЦИТОЛОГИЯ

- Н. А. Лебедева. Влияние низких температур на морфологию хромосом видов картофеля . . . . . 463

## ГИСТОЛОГИЯ

- Н. А. Максимович, Н. Ф. Голуб и В. М. Бородай. Изучение методом люминесцентной микроскопии изменений в культурах амниотических клеток, зараженных вирусом полиомиелита . . . . . 467

## ЭКОЛОГИЯ

- Л. С. Козловская и Е. Н. Жданникова. Совместная деятельность дождевых червей и микрофлоры в лесных почвах . . . . . 470  
Г. М. Строгая. Особенности баланса жира и воды в индивидуальном развитии бабочек боярышницы и капустной белянки как форма адаптации к окружающей среде . . . . . 474

## МИКРОБИОЛОГИЯ

- С. И. Кузнецов и Е. С. Панцхава. Влияние метанобразующих бактерий на усиление электрохимической коррозии металлов . . . . . 478  
О. И. Швецова. К морфологии полиэдренного вируса большой вошинной моли *Galleria mellonella* L.) . . . . . 481

## БИОФИЗИКА

- А. Б. Гецова и Г. А. Волкова. О накоплении и выделении стронция-90 и цезия-137 ручейником *Halesus interpunctatus* Zett . . . . . 483  
Л. Н. Рябинкин и К. С. Александров. Метод визуализации звуков, издаваемых комаром . . . . . 485

## БИОХИМИЯ

- В. Л. Кретович и К. М. Степанович. Синтез серина из оксипировиноградной кислоты в растениях . . . . . 488

## ЗООЛОГИЯ

- А. А. Берзин. О методиках определения возраста самок кашалотов (*Physeter catodon* L.) . . . . . 491

## ФИЗИОЛОГИЯ

- Л. Г. Магазаник. О влиянии адреналина на холинэргическую контрактуру скелетных мышц птиц . . . . . 495

|   |     |
|---|-----|
| Ю. Б. Баевский. Некоторые особенности эмбриональной диапаузы у норки ( <i>Mustela vison</i> Shreb.) . . . . .   | 499 |
| Г. М. Игнатьева. Индуцирующие свойства хордомезодермального зачатка до начала инвагинации и регуляция его дефектов у зародышей осетра . . . . .   | 503 |
| Е. В. Чулицкая. Корреляция между латентной дифференцировкой материала слухового пузырька и клеточными поколениями на одинаковых стадиях развития у зародышей осетровых рыб (белуги, осетра и севрюги) . . . . . | 506 |

## ПАЗАРИТОЛОГИЯ

|  |     |
|--|-----|
| Н. А. Косарева. О нарушении углеводного обмена карповых рыб при инвазиях лигулезом и диграммозом . . . . . | 510 |
|--|-----|

## CONTENTS

## MATHEMATICS

## Pages

|   |     |
|---|-----|
| Iu. E. Alenitsyn. Variation domains of systems of coefficients of functions representable as a sum of Stieltjes integrals . . . . . | 263 |
| G. V. Arzhanov. Solvability of a type of non-linear boundary value problem . . . . .  | 267 |
| I. S. Arshon. Fragmen — Lindelöf's type of theorem for a linear elliptic system . . . . .   | 271 |
| V. G. Boltianskii. Modelling of optimal linear high-speed operations by means of relay circuits . . . . .                           | 275 |
| T. G. Gegelia. Properties of n-dimensional singular integrals in the $L_p(S;p)$ space . . . . .                                     | 279 |
| A. E. Gel'man. On majorant equations . . . . .  | 283 |
| B. Levshenko. On spaces of an infinite number of dimensions . . . . .   | 286 |
| G. S. Litvinchuk. A problem generalizing Karleman's boundary value problem . . . . .  | 290 |
| L. G. Mikhailov. A boundary value problem of linear conjugation . . . . .   | 294 |
| S. G. Ovsepian. Certain homogeneous boundary value problems for differential operators with constant coefficients . . . . .         | 298 |
| V. A. Pliss. Boundedness of solutions to certain non-linear differential third order equations . . . . .                            | 302 |
| M. L. Rasulov. Conditions for the correctness of one-dimensional mixed problems . . . . .   | 305 |
| J. S. Smetanich. Calculus of statements with added operation . . . . .  | 309 |
| V. Kh. Kharasakhal. A method of investigating linear systems of differential equations with quasiperiodical coefficients . . . . .  | 313 |
| A. V. Shtraus. Certain families of symmetric operator extensions . . . . .  | 316 |

## CYBERNETICS AND THE REGULATION THEORY

|  |     |
|--|-----|
| M. N. Vaintsvaig. The power of schemes composed of functional elements . . . . .   | 320 |
| V. A. Vasilenko. On the possibility of generalizing the invariance principle in linear systems of automatic control with variable parameters . . . . . | 324 |

## MECHANICS

|   |     |
|---|-----|
| S. A. Kharlamov. The motion of a gyroscope in a Cardan suspension when there is a moment with respect to the proper rotation axis . . . . . | 327 |
|---|-----|

## FLUID MECHANICS

|   |     |
|---|-----|
| E. Novikov. Energy spectrum of a turbulent flow of incompressible fluid . . . . .   | 331 |
| L. E. Sternin. The boundary of the region in which impactless nozzles of the best possible outline are in existence . . . . . | 335 |

## THEORY OF ELASTICITY

|   |     |
|---|-----|
| A. J. Alexandrov. Solution of axially symmetrical problems in theory of elasticity by means of analytic functions . . . . .                           | 337 |
| L. S. Srubshchik, V. I. Iudovich. The asymptotic behaviour of the equations describing a large sag of a circular symmetrically loaded plate . . . . . | 341 |

## PHYSICS

|   |     |
|---|-----|
| B. A. Arbuzov, A. N. Tavkhelidze, R. N. Faustov. On the fermion mass in the $\gamma^5$ -invariant model of the quantum field theory . . . . . | 345 |
| V. L. Ermolaev. Action spheres of quenching in the case of energy transfer between triplet layers . . . . .                                   | 348 |
| A. I. Osipov. On the probability of transformation of the vibratory energy of oxygen incollision with a nitrogen dioxide molecule . . . . .   | 351 |
| A. G. Samoilovich, I. J. Korenblit, I. V. Dakhovskii. Anisotropic scattering of electron on ionized impurities . . . . .                      | 355 |

## TECHNICAL PHYSICS

|   |     |
|---|-----|
| V. I. Lichtman, L. S. Briukhanova, I. A. Andreeva. The strength of long stressed metals . . . . . | 359 |
|---|-----|



|   |     |
|---|-----|
| M. I. Goriaev, G. A. Tolstikov. The synthesis of $\beta$ -cedrene . . . . .   | 363 |
| V. I. Gunar, S. I. Zavialov. A new method of synthesizing quinolysidine derivatives . . . . .   | 367 |
| G. J. Dubur, G. J. Vanag. The <i>o</i> -(2,3(CO)), 6,5(CO)-dibenzoyleneisonicotinoyl benzoic acid . . . . .   | 369 |
| V. A. Izmail'skii, V. A. Glushenkov. Absorption spectra of diphenylmethane and diphenylethane derivatives containing nitro and amino groups in the different nuclei . . . . .         | 373 |
| E. I. Klabunovskii, A. A. Balandin, Iu. I. Petrov. Hydrogenation of $\alpha$ -ketoacids over a colloidal palladium catalyst . . . . .   | 377 |
| M. Iu. Lukina, S. V. Zotova, M. A. Markov, V. A. Ovodova, B. A. Kazanskii. Transformations of isopropenyl cyclopropane in the presence of kieselguhr . . . . .                        | 381 |
| B. M. Mikhailov, L. S. Vasiliev. Reactions of diborane and alkylboranes with boric and alkylboric acid esters and their thioanalogues . . . . .                                       | 385 |
| O. A. Reutov, T. A. Smolina, V. A. Kalavin. Isotopic exchange reaction between benzylmercury bromides and mercuric bromide labelled with the $Hg^{203}$ radioactive isotope . . . . . | 389 |
| P. I. Sanin, V. V. Sher, L. F. Cherniavskaia, N. V. Melentjeva. Metal dialkyl-dithiophosphates as antioxidants . . . . .  | 393 |
| A. V. Topchiev, V. P. Alania, V. A. Soprano. $\alpha$ -Furylnitroethylene, its synthesis and ability of polymerization . . . . .  | 396 |

## PHYSICAL CHEMISTRY

|  |     |
|--|-----|
| Kh. I. Amirkhanov, A. M. Kerimov. The specific heat of water and steam at high temperatures and high pressures . . . . .   | 398 |
| Kh. L. Arvan, G. A. Korsunovskii, S. Iu. Lebedev. Photoreduction and demethylation of thiazine dyes on silicon ash . . . . .   | 402 |
| V. A. Larin, N. A. Bakh. Oxidation and reduction of the radiolysis of organic compounds by radical products . . . . .  | 406 |
| M. A. Proskurnin, V. A. Sharpatyi, V. I. Smirnova, N. M. Pomerantsev, G. N. Kuzmintseva, T. A. Simonova. The conversion of the oxidative component of radiolysis in the nitrate — water system . . . . . | 410 |
| I. L. Rosenfel'd, I. S. Danilov. On the mechanism underlying the origin and development of pitting corrosion on spotless steel . . . . .   | 414 |
| A. I. Shidlovskaja, J. K. Syrkin. Dipole moments of certain imides and diphenylcyclopropenone . . . . .  | 418 |
| K. I. Shchelkin. On the proof of the impossibility to bring about strong deflagrations and weak detonations . . . . .  | 420 |

## CHEMICAL TECHNOLOGY

|   |     |
|---|-----|
| I. N. Plaksin, M. A. Beliaikov, V. L. Rentyrgin, L. P. Starchik. The use of nuclear reaction ( $\alpha$ , $n$ ) for the determination of certain elements in solution . . . . . | 424 |
| L. A. Shreiner, K. M. Sadilenko. The physico-chemical influence of liquid media on the wear of steel and solid alloys when rubbed against a rock . . . . .                      | 427 |

## GEOLOGY

|  |     |
|--|-----|
| V. N. Saks. Recent data on Lower and Middle Jurassic Belemnite Faunas of Siberia . . . . . | 431 |
|--|-----|

## MINERALOGY

|   |     |
|---|-----|
| L. N. Kogarko. On chlorine-free schairerite of nepheline syenites of the Low-zero massif (Kola peninsula) . . . . . | 435 |
|---|-----|

## PETROGRAPHY

|   |     |
|---|-----|
| B. M. Vladimirov, V. N. Znamerovskii. A kimberlite pipe in the South of the Siberian platform . . . . .                                     | 438 |
| V. A. Zabelin. Opals and opal-containing rocks examined with the aid of the adsorption structural method . . . . .                          | 442 |
| P. V. Zaritskii. Sulphide concretions of coal-bearing deposits of the Donets basin, and the mineralogical form of iron disulphide . . . . . | 446 |

## GEOCHEMISTRY

|  |     |
|--|-----|
| I. I. Litvin. Trace elements in Lower-Cretaceous rocks of the Dnieper-Donets depression . . . . .  | 450 |
| Iu. P. Masurenkov, S. I. Pakhomov. A contribution to the geochemistry of chlorine . . . . .  | 453 |
| I. E. Starik, D. S. Nikolaev, Iu. V. Kuznetsov, V. K. Legin. A comparative study of the radio activity of Azov and Black Sea sediments . . . . . | 456 |
|  | 261 |

| PALEONTOLOGY  | Pages |
|---|-------|
| A. M. Medvedev, I. K. Chepikova. On <i>Protoleiosphaeridium solediforme</i> Tim. and <i>Pr. conglutinatum</i> Tim. from oils and rocks of the Volga-Ural province   | 461   |
| CYTOLOGY  |       |
| N. A. Lebedeva. Chromosome morphology of certain potato species, as affected by low temperatures  | 463   |
| HISTOLOGY   |       |
| N. A. Maximovich, N. F. Golub, V. M. Borodai. Changes taking place in cultures of amniotic cell infected with polyomyelitis virus studied by the method of luminescent microscopy   | 467   |
| ECOLOGY   |       |
| L. S. Kozlovskaya, E. N. Zhdannikova. On the joint activity of earthworms and the microflora in forest soils  | 470   |
| G. M. Strogala. Peculiar features of fat and water balance in the individual development of <i>Aporia crataegi</i> and <i>Pieris brassicae</i> , as a form of adaptation to the surrounding medium  | 474   |
| MICROBIOLOGY  |       |
| S. I. Kuznetsov, E. S. Pantskhava. The influence of methane producing bacteria on the increase in the electrochemical corrosion of metals   | 478   |
| O. I. Shvetsova. A contribution to the morphology of the polyhedral virus of <i>Galleria mellonella</i> L.  | 481   |
| BIOPHYSICS  |       |
| A. B. Getzova, G. A. Volkova. On the accumulation and isolation of $Sr^{90}$ and $Cs^{137}$ by <i>Halesia interpunctatus</i> Zett   | 483   |
| L. N. Riabinkin, K. S. Alexandrov. Visualization of sounds emitted by a mosquito  | 485   |
| BIOCHEMISTRY  |       |
| V. L. Kretovich, K. M. Stepanovich. Biosynthesis of serin from oxypyruvic acid in plants  | 488   |
| ZOOLOGY   |       |
| A. A. Berzin. The methods of age determination in <i>Physeter catodon</i> L.  | 491   |
| PHYSIOLOGY  |       |
| L. G. Magazanik. The effect of adrenalin on the cholinergic contracture of skeletal muscles in birds  | 495   |
| EMBRYOLOGY  |       |
| Iu. B. Baevskii. Some peculiarities in the embryonic diapause in <i>Mustela vison shreb</i>   | 499   |
| G. M. Ignatieva. Inductive properties of the chordomesodermal anlage prior to in-vagination, and the control of its defects in acipenser embryos  | 503   |
| E. V. Chulitskaia. Correlation between the latent differentiation of the ear vesicle material and the cellular generations at the same development stages in embryos of <i>Acipenseridae</i> ( <i>Huso huso</i> , <i>A. Güldenstäti</i> , <i>A. stellatus</i> ) | 506   |
| PARASITOLOGY  |       |
| N. A. Kosareva. On the disturbance of carbohydrate metabolism, accompanying ligulosis and digrammosis invasions   | 510   |



Ю. Е. АЛЕНИЦЫН

ОБ ОБЛАСТЯХ ИЗМЕНЕНИЯ СИСТЕМ КОЭФФИЦИЕНТОВ  
ФУНКЦИЙ, ПРЕДСТАВИМЫХ СУММОЙ ИНТЕГРАЛОВ  
СТИЛЬТЪЕСА

(Представлено академиком В. И. Смирновым 13 III 1961)

В работе исследуются области изменения произвольных конечных систем коэффициентов разложений в ряды Лорана функций, представимых в конечносвязной круговой области суммой интегралов Стильтьеса и, в частности, функций, типично вещественных в круге и в круговом кольце. Наряду с теоремами общего характера, получены некоторые конкретные результаты. В частности, найдена область изменения системы  $\{f(z_0), c_2\}$ , где  $z_0$  — фиксированная точка единичного круга  $E$ , а  $f(z) = z + c_2 z^2 + \dots$  пробегает класс функций, типично вещественных в  $E$ .

§ 1. Пусть  $G$  есть конечносвязная круговая область плоскости  $z$ , для простоты ограниченная, и  $F$  — класс всех функций  $f(z)$ , представимых в  $G$  формулой  $f(z) = \sum_{k=1}^m \int_a^b g_k(z, t) d\mu_k(t)$ , где  $g_k(z, t)$  — фиксированные для класса  $F$  функции, регулярные в  $G$  по  $z$ , непрерывные на  $[a, b]$  по  $t$  и равномерно ограниченные внутри  $G$  для всех  $t \in [a, b]$ , а  $\mu_k(t)$  — любые неубывающие на  $[a, b]$  функции с  $\int_a^b d\mu_k(t) = 1$ ,  $k = 1, \dots, m$ .

Пусть заданы любые различные между собой точки  $z_v$ ,  $v = 1, \dots, s$ , каждая из которых является или точкой области  $G$  или центром одной из окружностей, ограничивающих эту область. Тогда каждая функция  $f(z)$  класса  $F$  и функции  $g_k(z, t)$ ,  $k = 1, \dots, m$ , раскладываются в ряды по степеням  $z - z_v$  в каждом круге и круговом кольце с центром в точке  $z_v$ , лежащем в  $G$ ,  $v = 1, \dots, s$ . Пусть для данной функции  $f(z)$  класса  $F$  и для функций  $g_k(z, t)$  эти разложения в одной из указанных подобластей  $G$  будут

$$f(z) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n^{(v)} (z - z_v)^n, \quad v = 1, \dots, s, \quad (1)$$

$$g_k(z, t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_{n,k}^{(v)}(t) (z - z_v)^n, \quad v = 1, \dots, s, \quad k = 1, \dots, m, \quad t \in [a, b].$$

Выберем из всей совокупности коэффициентов разложений (1)  $N$  ( $N \geq 1$ ) любых коэффициентов, расположим их в фиксированном порядке и, записав полученную систему коэффициентов в виде

$$C_1, \dots, C_N, \quad (2)$$

рассмотрим ее как точку  $P = \mathcal{P}[f] = \{C_1, \dots, C_N\}$   $N$ -мерного комплексного пространства  $^* \mathcal{R}_N$ . В  $\mathcal{R}_N$  определены и точки  $P = \mathcal{P} g_k(z, t)$ ,

\* Здесь и далее имеются в виду евклидовы пространства.

которые запишем в виде

$$\{A_1^{(k)}(t), \dots, A_N^{(k)}(t)\}, \quad k = 1, \dots, m, \quad t \in [a, b].$$

Областью изменения системы (2) коэффициентов функций класса  $F$  назовем множество  $\mathcal{E}(F)$  точек  $P = \mathcal{P}[f]$  пространства  $\mathcal{R}_N$ , получаемое при условии, что точки  $z_v, v = 1, \dots, s$ , фиксированы, а функция  $f$  пробегает весь класс  $F$ . Функции, реализующие в классе  $F$  граничные точки области  $\mathcal{E}(F)$ , будем называть *г р а н и ч н ы м и ф у н к ц и я м и* этой

области. Через  $M = \sum_{k=1} M_k$  обозначим геометрическую сумму множеств  $M_1, \dots, M_l$  пространства  $\mathcal{R}_N$ , через  $\mathcal{K}(U)$ , где  $U$  есть любое замкнутое ограниченное множество в  $\mathcal{R}_N$ , — выпуклую оболочку множества  $U$ . Положим

$$U_k = \bigcup_{a \leq t \leq b} \mathcal{P}[g_k(z, t)] = \bigcup_{a \leq t \leq b} \{A_1^{(k)}(t), \dots, A_N^{(k)}(t)\}, \quad k = 1, \dots, m.$$

$$\text{Теорема 1. } \mathcal{E}(F) \equiv \mathcal{K}\left(\sum_{k=1}^m U_k\right).$$

Доказательство проводится использованием простейших результатов теории выпуклых тел.

§ 2. Пусть  $T$  есть класс всех функций вида  $f(z) = z + \sum_{n=2}^{\infty} c_n z^n$ , регулярных и типично вещественных в круге  $|z| < 1$ , т. е. удовлетворяющих в нем условию  $\operatorname{Im} z \cdot \operatorname{Im} f(z) > 0$  при  $\operatorname{Im} z \neq 0$ . Пусть заданы целые числа  $m_1, \dots, m_N$ , для которых  $2 \leq m_1 < \dots < m_N, N \geq 1$ . Положим  $p_n(t) =$

$= \sin n \theta / \sin \theta, t = \cos \theta, n = 1, 2, \dots$

Теорема 2. Область изменения  $\mathcal{E}(T)$  системы  $\{c_{m_1}, \dots, c_{m_N}\} \equiv \{x_1, \dots, x_N\}$  коэффициентов функций класса  $T$  есть наименьшее выпуклое тело  $N$ -мерного вещественного пространства, содержащее дугу  $x_l = p_{m_l}(t), l = 1, \dots, N, -1 \leq t \leq 1$ . Граничными функциями тела  $\mathcal{E}(T)$  являются только функции вида

$$f(z) = z \sum_{j=1}^p \frac{\lambda_j}{1 - 2t_j z + z^2},$$

где  $1 \leq p \leq \left[ \frac{m_N + 1}{2} \right]; t_j \in [-1, 1], j = 1, \dots, p; t_j \neq t_{j'} \text{ при } j \neq j';$

$\lambda_j > 0; \sum_{j=1}^p \lambda_j = 1$  и где верхняя граница для  $p$  не может быть заменена меньшей.

С помощью этой теоремы нетрудно найти области изменения некоторых систем из двух коэффициентов Маклорена функций класса  $T$ , точные оценки каждого из этих двух коэффициентов в зависимости от другого и все экстремальные функции этих оценок. Отметим, что вопрос об области изменения систем коэффициентов вида  $\{c_2, c_3, \dots, c_{N+1}\}$  в классе  $T$  был полностью решен Рогозинским <sup>(1)</sup>.

Рассмотрим для класса  $T$  область изменения системы  $\{f(z_0), c_2\}$ , где  $z_0, 0 < |z_0| < 1$ , фиксировано. Эту систему будем рассматривать как точку  $\{\omega, x_3\} \equiv \{x_1, x_2, x_3\}$  трехмерного вещественного пространства, где  $f(z_0) = \omega = x_1 + ix_2, c_2 = x_3$ .

Теорема 3. При  $\operatorname{Im} z_0 \neq 0$  область изменения  $\mathcal{E}(T)$  системы  $\{f(z_0), c_2\}$  в классе  $T$  есть тело трехмерного вещественного пространства,



ограниченное двумя коническими поверхностями:

$$\left| \omega - \frac{z_0}{(1 \mp z_0)^2} \right|^2 \operatorname{Im} \left\{ z_0 + \frac{1}{z_0} \right\} = (x_3 \mp 2) \operatorname{Im} \left\{ \frac{z_0}{(1 \mp z_0)^2} \bar{\omega} \right\} \quad (\omega = x_1 + ix_2).$$

При  $\operatorname{Im} z_0 = 0$   $\mathcal{E}(T)$  есть плоская область, ограниченная дугой гиперболы  $x_3 = z_0 + \frac{1}{z_0} - \frac{1}{x_1}$ ,  $\frac{z_0}{(1+z_0)^2} \leq x_1 \leq \frac{z_0}{(1-z_0)^2}$ , и хордой, стягивающей ее концы.

Каждой граничной точке  $\{\omega, c_2\}$  тела  $\mathcal{E}(T)$  соответствует единственная граничная функция  $f(z) = \lambda \frac{z}{(1 \mp z)^2} + (1 - \lambda) \frac{z}{1 - 2tz + z^2}$ , где значения  $\lambda$  и  $t$  образуют принадлежащее области  $0 \leq \lambda \leq 1$ ,  $-1 \leq t \leq 1$  решение системы уравнений:

$$\lambda \frac{z_0}{(1 \mp z_0)^2} + (1 - \lambda) \frac{z_0}{1 - 2tz_0 + z_0^2} = \omega, \quad \pm 2\lambda + 2(1 - \lambda)t = c_2$$

и где верхние знаки соответствуют точке верхней, а нижние — точке нижней граничной поверхности.

При  $\operatorname{Im} z_0 = 0$  каждой точке  $\{x_1, c_2\}$  дуги гиперболы, ограничивающей область  $\mathcal{E}(T)$ , соответствует единственная граничная функция  $f(z) = \frac{z}{1 - c_2 z + z^2}$ , а точке, стягивающей ее хорды, — функция  $f(z) = \frac{z(1 + c_2 z + z^2)}{(1 - z^2)^2}$ .

Доказательство теоремы основано на проверке того, что выпуклая оболочка дуги  $\omega = \frac{z_0}{1 - 2tz_0 + z_0^2}$ ,  $x_3 = 2t$ ,  $-1 \leq t \leq 1$ , есть тело, ограниченное двумя коническими поверхностями, направляющей которых является эта дуга, а вершинами — ее концы.

Обозначим через  $T(c_2)$  подкласс всех функций  $f(z) = z + c_2 z^2 + \dots$  из  $T$  с фиксированным коэффициентом  $c_2$ .

С л е д с т в и е. Пусть  $\mathcal{E}(T(c_2))$  есть область изменения  $f(z_0)$  при условии, что  $z_0$ ,  $0 < |z_0| < 1$ , фиксировано, а функция  $f(z)$  пробегает класс  $T(c_2)$ . При  $\operatorname{Im} z_0 \neq 0$  область  $\mathcal{E}(T(c_2))$  есть круговая луночка, лежащая в круге  $\left| \omega + \frac{i}{2\eta} \right| \leq \frac{1}{2|\eta|}$  и ограниченная двумя окружностями\*:

$$\left| \omega - \left( 1 - \frac{c_2 \mp 2}{2\eta} i \right) \frac{z_0}{(1 \mp z_0)^2} \right| = \frac{2 \mp c_2}{2|\eta|} \left| \frac{z_0}{(1 \mp z_0)^2} \right|, \quad \eta = \operatorname{Im} \left\{ z_0 + \frac{1}{z_0} \right\}.$$

При  $\operatorname{Im} z_0 = 0$  область  $\mathcal{E}(T(c_2))$  есть отрезок вещественной оси, соединяющий точки  $\frac{z_0}{1 - c_2 z_0 + z_0^2}$  и  $\frac{z_0(1 + c_2 z_0 + z_0^2)}{(1 - z_0^2)^2}$ .

§ 3. Пусть  $T_q$  есть класс всех функций вида  $f(z) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n z^n$ , регулярных и типично вещественных в кольце  $q < |z| < 1$ ,  $q > 0$ , т. е. удовлетворяющих в нем условию  $\operatorname{Im} z \cdot \operatorname{Im} f(z) > 0$  при  $\operatorname{Im} z \neq 0$ . Обозначим через  $T_q(c_{-1}, c_1)$  подкласс функций из  $T_q$  с фиксированными коэффициентами  $c_{-1}$  и  $c_1$ . Положи  $(z, t) = \sum_{v=-\infty}^{\infty} \frac{q^{2v} z}{1 - 2tq^{2v} z + q^{4v} z^2}$  и рассмотрим полиномы  $p_n(t) = \frac{\sin n\theta}{\sin \theta}$ ,  $t = \cos \theta$ , для любых  $n = \pm 1, \pm 2, \dots$ . Пусть заданы любые, отличные от 0 и  $\pm 1$ , целые числа  $m_1, \dots, m_N$ , для которых  $m_1 < \dots < m_N$ ,  $N \geq 1$ .

\* Верхние знаки соответствуют одной из окружностей, нижние — другой.

**Теорема 4.** Область  $\mathcal{E}$  изменения системы  $\{c_{m_1}, \dots, c_{m_N}\} \equiv \{x_1, \dots, x_N\}$  коэффициентов функций класса  $T_q(c_{-1}, c_1)$  есть выпуклая оболочка геометрической суммы двух дуг  $N$ -мерного вещественного пространства:  $x_l = (c_1 - c_{-1}) \frac{p_{m_l}(t)}{1 - q^{2m_l}}, l = 1, \dots, N, -1 \leq t \leq 1$ , и

$$x_l = -(c_1 q - c_{-1} q^{-1}) \frac{q^{m_l} p_{m_l}(t)}{1 - q^{2m_l}}, l = 1, \dots, N, -1 \leq t \leq 1.$$

При  $|m_j| \neq |m_{j'}|$  для  $j \neq j'$  граничными функциями области  $\mathcal{E}$  являются только функции вида

$$f(z) = (c_1 - c_{-1}) \sum_{j=1}^{p_1} \lambda_j^{(1)} S_q(z, t_j^{(1)}) - (c_1 q - c_{-1} q^{-1}) \sum_{j=1}^{p_2} \lambda_j^{(2)} S_q(qz^{-1}, t_j^{(2)}) + c_0^2,$$

$$\text{где } 1 \leq p_k \leq \left[ \frac{m+1}{2} \right]; m = \max(|m_1|, |m_N|); \lambda_j^{(k)} > 0, \sum_{j=1}^{p_k} \lambda_j^{(k)} = 1;$$

$$t_j^{(k)} \in [-1, 1], t_j^{(k)} \neq t_{j'}^{(k)} \text{ для } j \neq j', k = 1, 2,$$

$c_0$  — вещественная постоянная и где верхняя граница для  $p_k$  не может быть заменена меньшей.

Отметим, что область  $\mathcal{E}$ , рассмотренная в этой теореме, не всегда является телом в  $N$ -мерном вещественном пространстве и что при невыполнении условия  $|m_j| \neq |m_{j'}|, j \neq j'$ , граничными функциями области  $\mathcal{E}$  не всегда являются только функции указанного в теореме вида.

Теорема 4 позволяет найти области изменения некоторых простейших систем коэффициентов функций класса  $T_q(c_{-1}, c_1)$  и, в частности, область изменения системы  $\{c_{-n}, c_n\}$  с любым  $n \geq 2$ . Это дает усиление известных <sup>(2)</sup> оценок коэффициентов функций класса  $T_q(c_{-1}, c_1)$ .

Ленинградское отделение  
Математического института им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
9 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> W. Rogosinski, Math. Zs., 35, Н. 1 (1932). <sup>2</sup> Y. Komatu, Kodai Math. Sem. Rep., 9, № 1 (1957).



Г. В. АРЖАНОВ

# РАЗРЕШИМОСТЬ ОДНОГО ТИПА НЕЛИНЕЙНОЙ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ

(Представлено академиком П. Я. Кочиной 10 III 1961)

Мы распространим результаты <sup>(5)</sup> на случай более общей задачи (1).

1. Пусть  $L$  — простой гладкий замкнутый контур в плоскости комплексного переменного, охватывающий начало координат;  $D^+$  и  $D^-$  — соответственно внутренняя и внешняя области, на которые  $L$  разбивает плоскость;  $H(\alpha, N)$  — множество функций, определенных на  $L$  и удовлетворяющих условию Гельдера:  $|\varphi(t_1) - \varphi(t_2)| \leq N |t_1 - t_2|^\alpha$ ,  $t_1, t_2 \in L$ ,  $0 < \alpha \leq 1$ ;  $W^+$  ( $W^-$ ) — пространство аналитических в  $D^+$  ( $D^-$ ) и непрерывных в  $\bar{D}^+$  ( $\bar{D}^-$ ) функций с нормой  $\|\varphi^+(z)\| = \max_{z \in \bar{D}^+} |\varphi^+(z)| = \max_{t \in L} |\varphi^+(t)|$ ; соответственно  $\|\varphi^-(z)\| = \max_{z \in \bar{D}^-} |\varphi^-(z)| = \max_{t \in L} |\varphi^-(t)|$ .

Постановка задачи: требуется найти две функции  $\Phi^+(z) \in W^+$  и  $\Phi^-(z) \in W^-$ , предельные значения которых удовлетворяют на  $L$  соотношению

$$[\Phi^+(t)]^n + h(t, \Phi^+(t)) = G(t) \Phi^-(t), \quad (1)$$

где  $n \geq 2$  — целое число,  $G(t) \in H(\alpha, N)$  и всюду отлично от нуля;  $h(t, u)$  — функция, определенная для  $t \in L$ , и  $u = \varphi^+(z) \in W^+$ .

Мы не будем рассматривать задачу в такой общей постановке, а потребуем, чтобы  $h(t, u)$  удовлетворяла некоторым дополнительным условиям, которые мы сведем в две группы.

$$a) |h(t, u)| \leq M(1 + |u|^{n-\epsilon}), \quad \epsilon > 0;$$

$$б) |h(t_1, u_1) - h(t_2, u_2)| \leq M[(1 + \tilde{u}^{n-\epsilon})|t_1 - t_2|^\alpha + (1 + \tilde{u}^{n-1-\epsilon})|u_1 - u_2|], \quad \tilde{u} = \max(|u_1|, |u_2|); \quad (2)$$

$$в) h(t, \varphi^+(z)) \in W^+ \text{ по } z, \quad t \text{ — параметр};$$

$$г) |h(t_1, u_1) - h(t_1, u_2) - h(t_2, u_1) + h(t_2, u_2)| \leq \leq M(1 + \tilde{u}^{n-1-\epsilon})|t_1 - t_2|^\alpha |u_1 - u_2|. \quad (3)$$

Примером функции, удовлетворяющей обоим условиям, может служить функция

$$h(t, u) = \sum_{j=1}^{n-1} a_j(t) u^j, \quad a_j(t) \in H(\alpha, N).$$

Оператор, определяемый функцией  $h(t, u)$  в  $W^+$ , будем записывать  $h\varphi^+$ .

**Теорема 1.** Если  $h(t, u)$  удовлетворяет условиям (2) и  $\kappa = \text{ind } G(t) \geq 0$ , то задача (1) разрешима.

**Теорема 2.** Если  $h(t, u)$  удовлетворяет условиям (2) и (3) и  $\kappa \geq 0$ , то решение задачи (1) может быть получено методом последовательных приближений.

Доказательства будут даны ниже.

2. Повторив преобразования, приводящие к решению задачи (1) в (5), получим:

$$\begin{aligned}\Phi^+(z) &= e^{\frac{1}{n} \Gamma^+(z)} [P_\kappa(z) - S^+ h \Phi^+]^{\frac{1}{n}}, \\ \Phi^-(z) &= e^{\Gamma^-(z)} z^{-\kappa} [P_\kappa(z) - S^- h \Phi^+],\end{aligned}\quad (4)$$

где 
$$S\Phi = \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\Phi(\tau)}{\tau - z} e^{-\Gamma^+(\tau)} d\tau, \quad z \in D^+ \cup D^-.$$

Точки ветвления у  $\Phi^+(z)$  исключаются, поэтому задача (4) распадается фактически на  $n$  задачи, соответствующих различным ветвям радикала. Задачи (4) и (1) равносильны, поэтому достаточно доказать разрешимость задачи (4). Для этого положим  $P_\kappa(z) \equiv C$  и рассмотрим в  $W^+$  оператор

$A_0(C) \Phi^+ = e^{\frac{1}{n} \Gamma^+(z)} [C - S^+ h \Phi^+]^{1/n}$ , где у радикала фиксирована определенная ветвь. Обозначим  $S(R)$  замкнутую сферу в  $W^+$  радиуса  $R$ :  $|\Phi^+(z)| \leq R$ ;  $S(R, K)$  — множество функций из  $S(R)$ , предельные значения которых принадлежат  $H(\alpha, K)$ ;  $S(R, K)$  — выпуклый компакт.

Оценим  $\|S^+ h \Phi^+\|$ :

а)  $h(t, u)$  удовлетворяет условиям (1) и  $\Phi^+(z) \in S(R, K)$ ,  $R \geq 1$ .

$$\begin{aligned}\|S^+ h \Phi^+\| &= \max_{t \in L} \left| \frac{1}{2} h(t, \Phi^+(t)) e^{-\Gamma^+(t)} + \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{h(\tau, \Phi^+(\tau))}{\tau - t} e^{-\Gamma^+(\tau)} d\tau \right| \leq \\ &\leq \max_{t \in L} |h(t, \Phi^+(t)) e^{-\Gamma^+(t)}| + \max_{t \in L} \left| \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{h(\tau, \Phi^+(\tau)) - h(t, \Phi^+(t))}{\tau - t} e^{-\Gamma^+(\tau)} d\tau \right| \leq \\ &\leq M(1 + \|\Phi^+(z)\|^{n-\varepsilon}) \|e^{-\Gamma^+(z)}\| + \\ &+ M \|e^{-\Gamma^+(z)}\| [(1 + \|\Phi^+(z)\|^{n-\varepsilon}) + (1 + \|\Phi^+(z)\|^{n-1-\varepsilon})] \frac{1}{2\pi} \int_L \frac{ds}{|\tau - t|^\alpha} \leq \\ &\leq 2MR^{n-1-\varepsilon} \|e^{-\Gamma^+(z)}\| \left[ R + (R + K) \frac{1}{2\pi} \int_L \frac{ds}{|\tau - t|^\alpha} \right].\end{aligned}$$

б)  $h(t, u)$  удовлетворяет условиям (2) и (3),  $\Phi^+(z) \in S(R)$ ,  $R \geq 1$ ,

$$\begin{aligned}\|S^+ h \Phi^+\| &\leq \max_{t \in L} |h(t, \Phi^+(t)) e^{-\Gamma^+(t)}| + \\ &+ \max_{t \in L} \left| \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{h(\tau, \Phi^+(\tau)) - h(t, \Phi^+(t))}{\tau - t} e^{-\Gamma^+(\tau)} d\tau \right| \leq \\ &\leq 2MR^{n-\varepsilon} \|e^{-\Gamma^+(z)}\| \left[ 1 + \frac{1}{2\pi} \int_L \frac{ds}{|\tau - t|^\alpha} \right].\end{aligned}$$

Обозначим  $b = \frac{1}{2\pi} \int_L \frac{ds}{|\tau - t|^\alpha}$ ,  $\Gamma = \max(1, \|e^{\Gamma^+(z)}\|, \|e^{-\Gamma^+(z)}\|)$ ,  $r$  и  $q$  —

числа  $\geq 1$ .



Л е м м а 1. Если  $h(t, u)$  удовлетворяет условиям (1),  $R = r \sqrt[n]{|C|}$ ,

$K = q \sqrt[n]{|C|}$ ,  $|C|^{\varepsilon/n} > 4M\Gamma r^{n-1} [r + (r+q)b]$ , то оператор  $A_0(C)$  непрерывен на  $S(R, K)$  и  $A_0(C) S(R, K) \subset S[2\Gamma|C|^{1/n}]$ .

Доказательство. Пусть  $\varphi^+(z) \in S(R, K)$ . Из оценок а) следует  $\|A_0(C)\varphi^+\| \leq \Gamma^{1/n} \|C\| + \|S^+h\varphi^+\|^{1/n} < [2\Gamma|C|^{1/n}]$ , т. е.  $A_0(C) S(R, K) \subset S[(2\Gamma|C|)^{1/n}]$ . Из тех же оценок получаем  $|C| - \|S^+h\varphi^+\| > |C| - 1/2|C| = 1/2|C| > 0$ , следовательно,  $\operatorname{Re} e^{-i \arg C} [C - S^+h\varphi^+] > 0$ . Так как радикал в полуплоскости  $\operatorname{Re} e^{-i \arg C} z > 0$  является непрерывным оператором в  $W^+$ , то достаточно установить непрерывность  $S^+h$  на  $S(R, K)$ . Последнее же представляет известный факт (4). Лемма доказана.

Л е м м а 2. Если  $h(t, u)$  удовлетворяет условиям (1),  $R = r(|C|)^{1/n}$ ,  $K = q(|C|)^{1/n}$ ,  $|C|^{\varepsilon/n} > \max \{6M\Gamma r^{n-1} [r + (r+q)b], \frac{3}{2}(1+2p)Mr^{n-1} \times [r(\Gamma + pN) + q\Gamma]\}$ , то  $A_0(C) S(R, K) \subset S[(2\Gamma|C|)^{1/n}]$ ,  $(pN + 1)(2\Gamma|C|)^{1/n}$ .

Доказательство. Так как условия леммы обеспечивают выполнение леммы 1, то достаточно доказать, что предельные значения  $A_0(C)\varphi^+$ , где  $\varphi^+(z) \in S(R, K)$ , принадлежат  $H[\alpha, (pN+1)(2\Gamma|C|)^{1/n}]$ . Пусть  $\varphi^+(z) \in S(R, K)$ . Тогда  $|h(\tau_1, \varphi^+(\tau_1)) - h(\tau_2, \varphi^+(\tau_2))| \leq M[(1+R^{n-\varepsilon}) + (1+R^{n-1-\varepsilon})K]|\tau_1 - \tau_2|^\alpha \leq 2MR^{n-1-\varepsilon}(R+K)|\tau_1 - \tau_2|^\alpha$ . Поскольку  $G(t) \in H(\alpha, N)$ , имеем  $e^{-\Gamma^+(t)}$  и  $e^{\frac{1}{n}\Gamma^+(t)} \in H(\alpha, pN)$ , поэтому (3) значения преобразованной функции  $S^+h\varphi^+$  в точках  $L$  принадлежат  $H(\alpha, p2MR^{n-1-\varepsilon}[(R+K)\Gamma + pNR])$ ,  $p$  — некоторое число, не зависящее от  $R$  и  $K$ . Далее,

$$| [C - 1/2 e^{-\Gamma^+(t_1)} h(t_1) \varphi^+ - S^+(t_1) h\varphi^+]^{1/n} - \\ - [C - 1/2 e^{-\Gamma^+(t_2)} h(t_2) \varphi^+ - S^+(t_2) h\varphi^+]^{1/n} | =$$

$$= \frac{|1/2 e^{-\Gamma^+(t_1)} h(t_1) \varphi^+ - 1/2 e^{-\Gamma^+(t_2)} h(t_2) \varphi^+ + S^+(t_1) h\varphi^+ - S^+(t_2) h\varphi^+|}{\left| \sum_{k=1}^n [C - 1/2 e^{-\Gamma^+(t_1)} h(t_1) \varphi^+ - S^+(t_1) h\varphi^+]^{(n-k)/n} [C - 1/2 e^{-\Gamma^+(t_2)} h(t_2) \varphi^+ - S^+(t_2) h\varphi^+]^{(k-1)/n} \right|}$$

где  $h(t)\varphi^+$  (как и  $S^+(t)\alpha$ ) — значение преобразованной функции в точке  $t$ . Для знаменателя имеем оценку

$$\left| \sum_{k=1}^n [C - 1/2 e^{-\Gamma^+(t_1)} h(t_1) \varphi^+ - S^+(t_1) h\varphi^+]^{(n-k)/n} [C - 1/2 e^{-\Gamma^+(t_2)} h(t_2) \varphi^+ - S^+(t_2) h\varphi^+]^{(k-1)/n} \right| \geq |C| - \|S^+h\varphi^+\|^{(n-1)/n} |1 + \\ + \sum_{k=1}^{n-1} \left[ 1 + \frac{1/2 e^{-\Gamma^+(t_1)} h(t_1) \varphi^+ - 1/2 e^{-\Gamma^+(t_2)} h(t_2) \varphi^+ + S^+(t_1) h\varphi^+ - S^+(t_2) h\varphi^+}{C - 1/2 e^{-\Gamma^+(t_1)} h(t_1) \varphi^+ - S^+(t_1) h\varphi^+} \right]^{k/n} | > \\ > |C| - \|S^+h\varphi^+\|^{(n-1)/n},$$

так как модуль второго слагаемого в квадратных скобках под знаком суммы не превосходит  $\frac{2\|S^+h\varphi^+\|}{|C| - \|S^+h\varphi^+\|} < 1$ . Учитывая это неравенство, получим

$$| [C - 1/2 e^{-\Gamma^+(t_1)} h(t_1) \varphi^+ - S^+(t_1) h\varphi^+]^{1/n} - [C - 1/2 e^{-\Gamma^+(t_2)} h(t_2) \varphi^+ - S^+(t_2) h\varphi^+]^{1/n} | \leq \frac{(1/2 + p) 2MR^{n-1-\varepsilon} [(R+K)\Gamma + pNR]}{(|C| - \|S^+h\varphi^+\|)^{(n-1)/n}} |t_1 - t_2|^\alpha < \\ < \frac{(1+2p)Mr^{n-1}[(r+q)\Gamma + rpN]}{(2/3)^{1-1/n} |C|^{\varepsilon/n}} (|C|)^{1/n} |t_1 - t_2|^\alpha < (|C|)^{1/n} |t_1 - t_2|^\alpha.$$

Этим лемма доказана, так как

$$e^{\frac{1}{n} \Gamma^+(t)} [C - 1/2 e^{-\Gamma^+(t)} h(t) \Phi^+ - S^+(t) h \Phi^+]^{1/n} \in H[\alpha, pN(2|C|)^{1/n} + (\Gamma|C|)^{1/n}] \subset H(\alpha, (2\Gamma|C|)^{1/n} (pN + 1)).$$

Аналогично неравенство б) позволяет доказать следующие утверждения:

**Лемма 3.** Если  $h(t, u)$  удовлетворяет условиям (2) и (3),  $R = r(|C|)^{1/n}$  и  $|C|^{\varepsilon/n} > 4M\Gamma r^n(1+b)$ , то оператор  $A_0(C)$  непрерывен на  $S(R)$  и  $A_0(C)S(R) \subset S[(2\Gamma|C|)^{1/n}]$ .

**Лемма 4.** Если  $h(t, u)$  удовлетворяет условиям (2) и (3),  $R = r(|C|)^{1/n}$  и  $|C|^{\varepsilon/n} > 6M\Gamma r(1+b)$ , то  $A_0(C)$  на  $S(R)$  является оператором сближения.

**3. Доказательство теоремы 1.** Пусть  $|C|$  удовлетворяет условиям леммы 2,  $r = (2\Gamma)^{1/n}$  и  $q = (pN + 1)(2\Gamma)^{1/n}$ . Тогда  $A_0(C)S(R, K) \subset S(R, K)$ , т. е. оператор отображает множество  $S(R, K)$  в себя. Так как  $S(R, K)$  — выпуклый компакт и  $A_0(C)$  — непрерывный на  $S(R, K)$  оператор, к  $A_0(C)$  применим принцип Шаудера. Следовательно, в  $S(R, K)$  оператор  $A_0(C)$  имеет неподвижную точку  $\Phi_0^+(z)$ :  $\Phi_0^+(z) = A_0(C)\Phi_0^+$ . Теорема доказана.

**Доказательство теоремы 2.** Пусть  $|C|$  удовлетворяет условиям леммы 4 и  $r = (2\Gamma)^{1/n}$ . Тогда  $A_0(C)S(R) \subset S(R)$  и на  $S(R)$  оператор  $A_0(C)$  будет оператором сближения.  $S(R)$  — замкнутое множество полного пространства  $W^+$ , поэтому к  $A_0(C)$  на  $S(R)$  применим принцип Банаха. Теорема доказана.

**З а м е ч а н и е.** Разрешимость задачи (1) в значительной степени обеспечивается наличием параметра  $C$ . Поэтому предположение  $\kappa \geq 0$  в наших рассуждениях существенно. В случае  $\kappa < 0$  вопрос разрешимости задачи (1), за небольшим исключением, остается открытым. Исключение составляет задача (1), рассмотренная в (5).

4. Задача

$$\Phi^+(t) = G(t) [\Phi^-(t)]^n + h(t, \Phi^-(t)) \quad (5)$$

посредством преобразования переменного  $z = 1/w$  переходит в задачу ( $\tau = 1/t$ )

$$\Phi_1^-(\tau) = G\left(\frac{1}{\tau}\right) [\Phi_1^+(\tau)]^n + h\left(\frac{1}{\tau}, \Phi_1^+(\tau)\right)$$

или

$$[\Phi_1^+(\tau)]^n + h_1(\tau, \Phi_1^+(\tau)) = G_1(\tau) \Phi_1^-(\tau), \quad (6)$$

где  $h_1(\tau, \Phi_1^+(\tau)) = h(1/\tau, \Phi_1^+(\tau))/G(1/\tau)$ . Но задача (6) совпадает с задачей (1). Кроме того,  $\text{ind } G_1(\tau) = \text{ind } 1/G(1/\tau) = \text{ind } G(t) = \kappa$  и  $h_1(\tau, u)$  удовлетворяет условиям (2) и (3), если им удовлетворяет  $h(t, u)$ . Поэтому для задачи (5) также имеют место теоремы 1 и 2.

Ростовский-на-Дону  
государственный университет

Поступило  
23 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. И. Мусхелишвили, Сингулярные интегральные уравнения, 1946.  
<sup>2</sup> Ф. Ф. Гахов, Краевые задачи, 1958. <sup>3</sup> И. И. Привалов, Интеграл Коши, Саратов, 1919. <sup>4</sup> А. И. Гусейнов, Матем. сборн., 20 (62), 2 (1947). <sup>5</sup> Г. В. Аржанов, ДАН, 132, № 6 (1960).



И. С. АРШОН

# ТЕОРЕМА ТИПА ТЕОРЕМЫ ФРАГМЕНА — ЛИНДЕЛЕФА ДЛЯ ЛИНЕЙНОЙ ЭЛЛИПТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 20 I 1961)

Известная теорема о том, что гармоническая функция  $u(x, y)$ , ограниченная на сторонах полуполосы  $x > 0, 0 < y < 1$  и удовлетворяющая при  $0 < y < 1$  условию  $u(x, y) = O(e^{(\pi - \varepsilon)x})$ ,  $x \rightarrow \infty$ , ограничена во всей полуполосе, получила за последнее время весьма широкие обобщения. Наиболее значительны работы Е. М. Ландиса <sup>(1)</sup>, П. Д. Лакса <sup>(2)</sup> и М. А. Евграфова <sup>(3)</sup>. Однако упомянутые результаты, хотя и носят общее название «теорем типа Фрагмена — Линделефа», не являются точными аналогами классического принципа, который в применении к системе Коши — Римана

$$\frac{\partial}{\partial y} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$$

формулируется следующим образом: если гармоническая функция  $u(x, y)$  и сопряженная с ней  $v(x, y)$  ограничены на сторонах полуполосы  $x > 0, 0 < y < 1$ , причем внутри нее удовлетворяют условию  $|u + iv| = O(\exp(\rho - \varepsilon)x)$ ,  $x \rightarrow \infty$ , то  $|u + iv| = O(1)$ ,  $x \rightarrow \infty$ .

Можно сказать, что результаты 1-го типа относятся к решению задачи Дирихле, а 2-го типа — к решению задачи Коши. Этих последних в литературе сравнительно немного. Именно, это статьи М. А. Евграфова и И. А. Чегис <sup>(4)</sup> и И. А. Чегис <sup>(5)</sup>, где решен вопрос о гармонических функциях 3 переменных в круглом <sup>(4)</sup> и прямоугольном <sup>(5)</sup> полуцилиндрах. Кроме того, одна общая теорема для случая всей плоскости доказана Г. Е. Шиловым <sup>(6)</sup>.

Поэтому представляет известный интерес полученное методом, отличным от применяемых в <sup>(4,5)</sup> и <sup>(6)</sup>, обобщение принципа Фрагмена — Линделефа для полуполосы на решения систем вида

$$\frac{\partial \hat{u}}{\partial y} = A \frac{\partial \hat{u}}{\partial x} + P \hat{u}.$$

Здесь  $A, P$  — постоянные матрицы порядка  $n$ ;  $\hat{u}(x, y)$  —  $n$ -мерный вектор.

**Т е о р е м а.** Пусть  $\hat{u}(x, y)$  — решение уравнения

$$\frac{\partial \hat{u}}{\partial y} = A \frac{\partial \hat{u}}{\partial x} + P \hat{u} \quad (1)$$

в полуполосе  $x > 0, 0 < y < 1$ , непрерывное вместе со своими частными производными вплоть до границы. Если: 1) уравнение (1) эллиптическое, т. е. все собственные числа матрицы  $A$  имеют отличную от нуля мнимую часть; 2) существует функция  $\Phi(x) > 0$ , удовлетворяющая условию

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\Phi'(x)}{\Phi(x)} = 0 \quad (2)$$

и такая, что для  $y = 0$  и  $y = 1$

$$\|\hat{u}(x, y) - \hat{u}(s, y)\| \leq |x - s|^\alpha \{\Phi(x) + \Phi(s)\}; \quad \|\hat{u}(x, y)\| \leq \Phi(x); \quad \alpha > 0; \quad (3)$$

3) при любом фиксированном  $y, 0 < y < 1$ ,

$$\hat{u}(x, y) = O(\exp(\rho - \varepsilon)x), \quad x \rightarrow \infty, \quad \varepsilon > 0 \text{ любое}, \quad (4)$$

где  $\rho = \pi / \max | \operatorname{Im} a_k |$ ,  $a_k$  — собственные числа матрицы  $A$ , то равномерно по всем  $y$

$$\hat{u}(x, y) = O(\Phi(x)), \quad x \rightarrow \infty. \quad (5)$$

Доказательство в общих чертах состоит в следующем. Положим

$$\hat{v}(x, y) = \int_{-x}^{\infty} u(x+t, y) e^{-e^{\rho_1 t} + \rho_1 t} dt = \int_0^{\infty} \hat{u}(t, y) e^{-e^{\rho_1(t-x)} + \rho_1(t-x)} dt, \quad (6)$$

$$\rho > \rho_1 > \rho - \varepsilon.$$

Тогда  $\hat{v}(x, y)$  удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial \hat{v}}{\partial y} = A \frac{\partial \hat{v}}{\partial x} + P \hat{v} + h(x) \hat{f}(y); \quad h(x) = e^{-e^{\rho_1 x} - \rho_1 x}; \quad \hat{f}(y) = -A \hat{u}(0, y). \quad (7)$$

Основная задача состоит в оценке  $\hat{v}(x, y)$ . С этой целью рассмотрим функции  $\hat{v}(x, 0)$  и  $\hat{v}(x, 1)$ . Из (6) видно, что на плоскости  $\xi = x + i\lambda$  они с действительной оси продолжаются в область  $|\operatorname{Im} \xi| = |\lambda| \leq \pi/2\rho + \delta$ ,  $\delta > 0$ . Кроме того, в этой области

$$\|\hat{v}(x + i\lambda, 0)\| + \|\hat{v}(x + i\lambda, 1)\| \leq \int_0^{\infty} 2\varphi(t) |e^{-e^{\rho_1(t-x-i\lambda)} + \rho_1(t-x-i\lambda)}| dt \leq$$

$$\leq \operatorname{const} \cdot e^{-c_1 e^{-\rho_1 x} + c_2 x}. \quad (8)$$

Здесь  $c_2 > 0$  любое,  $c_1 = 1/2 \cos[(\pi/2\rho + \delta)\rho_1] > 0$ .

Если теперь обозначить

$$\tilde{v}(z, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{v}(x, 0) e^{-xz} dx, \quad \tilde{v}(z, 1) = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{v}(x, 1) e^{-xz} dx, \quad \operatorname{Re} z > 0, \quad (9)$$

то из предыдущей оценки с помощью стандартных в теории преобразования Фурье соображений легко получим

$$\|\tilde{v}(z, 0)\| + \|\tilde{v}(z, 1)\| \leq c_a e^{-(\pi/2\rho + \delta)|z|}, \quad a = \operatorname{Re} z = \operatorname{const} > 0. \quad (10)$$

Воссоздадим функцию  $\hat{v}(x, y)$  при  $0 \leq y \leq 1/2$  с помощью формулы

$$\hat{w}_0(x, y) = \frac{1}{2\pi i} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \left\{ e^{zA(z)y} \tilde{v}(z, 0) + \frac{1}{\rho_1} \Gamma\left(\frac{z}{\rho_1} + 1\right) \int_0^y e^{zA(z)(y-t)} \hat{f}(t) dt \right\} e^{xz} dz, \quad (11)$$

где, как и выше,  $\hat{f}(t) = -A \hat{u}(0, t)$ , а  $zA(z) \equiv zA + P$ . Исследуем рост различных выражений, из которых составлена подынтегральная функция в (11), на контуре  $\operatorname{Re} z = a$ . Имеем

$$\|e^{zA(z)y}\| \leq c_a (1 + |z|^n) e^{\max \operatorname{Re}(za_k(z))y}. \quad (12)$$

Здесь  $a_k(z)$  обозначают собственные числа матрицы  $A(z) = A + \frac{1}{z}P$ .

Учитывая, что при  $|z| \rightarrow \infty$   $a_k(z) = a_k(1 + o(1))$ , а также что  $0 \leq y \leq 1/2$  и  $\max |\operatorname{Im} a_k| = \pi/\rho$ , находим

$$\|e^{zA(z)y}\| \leq c_a e^{(\pi/2\rho + \varepsilon)|z|}. \quad (13)$$

Значит,

$$\left\| \int_0^y e^{zA(z)(y-t)} \hat{f}(t) dt \right\| \leq c_a e^{(\pi/2\rho + \varepsilon)|z|}. \quad (14)$$

Наконец, по формуле Стирлинга,

$$\Gamma\left(\frac{z}{\rho_1} + 1\right) \leq c_a e^{-(\pi/2\rho_1 - \varepsilon)|z|} \leq c_a e^{-(\pi/2\rho + \delta)|z|}. \quad (15)$$

Оценки (10) и (13) — (15) показывают, что на контуре  $\operatorname{Re} z = a$  подынтегральная функция имеет вид  $O(e^{-(\delta - \varepsilon)|z|})$ . Отсюда следует абсолютная сходимость интеграла (11), возможность дифференцирования под его знаком по  $x$  и  $y$  и независимость  $\hat{w}_0(x, y)$  от  $a$  при  $a > 0$ . Отсюда же вытекает неравенство

$$\|\hat{w}_0(x, y)\| \leq c_a e^{ax}, \quad 0 \leq y \leq 1/2, \quad a > 0 \text{ — любое.} \quad (16)$$



Остается доказать совпадение  $\hat{w}_0(x, y)$  и  $\hat{v}(x, y)$ . Обозначим  $L = \frac{\partial}{\partial y} - A \frac{\partial}{\partial x} - P$ . Тогда, ввиду (7),  $L(\hat{v} - \hat{w}_0) = 0$ , и, очевидно,  $\hat{v}(x, 0) = \hat{w}_0(x, 0)$ . Комбинируя теперь известную теорему Хольмгрена о локальной единственности решения задачи Коши с возможностью аналитического продолжения любого решения эллиптического уравнения  $L\hat{u} = 0$  в некоторую область на плоскости  $\xi = x + i\lambda$  (при фиксированном  $y$ ,  $0 < y < 1/2 + \delta$ ), получим, что при  $0 < y < 1/2$  справедливо тождество  $\hat{v} \equiv \hat{w}_0$ .

Случай  $1/2 \leq y \leq 1$  исчерпывается аналогично.

Итак,  $\|\hat{v}(x, y)\| \leq c_a e^{ax}$  при любом  $a > 0$ . Поэтому можно ввести функцию

$$\tilde{v}(z, y) = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{v}(x, y) e^{-xz} dx, \quad (17)$$

регулярную в области  $\operatorname{Re} z > 0$ . Она удовлетворяет уравнению

$$\frac{d\tilde{v}}{dy} = zA(z)\tilde{v} + \frac{1}{\rho_1} \Gamma\left(\frac{z}{\rho_1} + 1\right) \hat{f}(y), \quad \hat{f}(y) = -A\hat{u}(0, y). \quad (18)$$

Следовательно,

$$\tilde{v}(z, y) = e^{zA(z)y} \tilde{v}(z, 0) + \frac{1}{\rho_1} \Gamma\left(\frac{z}{\rho_1} + 1\right) \int_0^y e^{zA(z)(y-t)} \hat{f}(t) dt \quad (19)$$

или

$$\tilde{v}(z, y) = e^{zA(z)(y-1)} \tilde{v}(z, 1) + \frac{1}{\rho_1} \Gamma\left(\frac{z}{\rho_1} + 1\right) \int_1^y e^{zA(z)(y-t)} \hat{f}(t) dt. \quad (20)$$

Обозначим через  $E^\pm(z)$  операторы проектирования в совокупность инвариантных подпространств матрицы  $A(z)$ , отвечающих ее собственным числам  $a_k(z)$  с условием  $\operatorname{Im} a_k(z) > 0$ , соответственно  $\operatorname{Im} a_k(z) < 0$ . Эти матрицы регулярны в кольце  $r_0 \leq z < \infty$ . Положим, кроме того:

$$Q(z, s) = \begin{cases} E^+(z) e^{zA(z)s} \operatorname{sgn} s, & s \operatorname{Im} z > 0; \\ E^-(z) e^{zA(z)s} \operatorname{sgn} s, & s \operatorname{Im} z < 0. \end{cases}$$

Если  $\theta = 1/2 \min |\arg(\pm a_k)|$ ,  $\mu = 1/2 \min |\operatorname{Im} a_k|$ , то в области  $|\arg(z - \sigma) \pm \pi/2| \leq \theta$

$$\|Q(z, s)\| \leq c_\sigma e^{-\mu|z| \cdot |s|}. \quad (21)$$

Умножим теперь при  $\operatorname{Im} z \geq 0$  обе части (19) на  $E^-(z)$ , обе части (20) на  $E^+(z)$  и сложим. Заметив также очевидное соотношение

$$\tilde{v}(z, 0) = \frac{1}{\rho_1} \Gamma\left(\frac{z}{\rho_1} + 1\right) \tilde{u}(z, 0),$$

где  $\hat{u}(z, 0)$  — преобразование Лапласа функции  $\hat{u}(x, 0)$ , положим  $y = \pm 0$  и обе части полученного равенства разделим на  $\frac{1}{\rho_1} \Gamma\left(\frac{z}{\rho_1} + 1\right)$ .

Получится следующее краевое тождество

$$\tilde{u}(z, 0) = Q(z, +0) \tilde{u}(z, 0) - Q(z, -1) \tilde{u}(z, 1) + \int_0^1 Q(z, y-t) \hat{f}(t) dt. \quad (22)$$

Используем его для получения формулы обращения функции  $\hat{u}(x, y)$

$$\begin{aligned} 2\pi i \hat{u}(x, y) = & \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} Q(z, y) \tilde{u}(z, 0) e^{xz} dz - \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} Q(z, y-1) \tilde{u}(z, 1) e^{xz} dz + \\ & + \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \left\{ \int_0^1 Q(z, y-t) \hat{f}(t) dt \right\} e^{xz} dz. \end{aligned} \quad (23)$$

Здесь  $\varepsilon > 0$  выбирается столь большим, чтобы в кольце  $|z| > \varepsilon$  матрицы  $E^\pm(z)$  были регулярны.

Доказательство проводится по той же схеме, как и оценка функции  $\hat{v}(x, y)$ . Именно, обозначив правую часть (23) через  $2\pi i \hat{w}(x, y)$ , находим, что эта функция непрерывна вместе со своими частными производными вплоть до границы,  $L(\hat{v} - \hat{w}) = 0$  и, согласно (23),

$$\hat{w}(x, 0) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \tilde{u}(z, 0) e^{xz} dz = \hat{u}(x, 0).$$

Обозначим еще

$$K(x, y) = \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} Q(z, y) e^{xz} dz, \quad y \neq 0. \quad (24)$$

Деформация контура  $\operatorname{Re} z = \sigma$  в области  $|\arg(z - \sigma) \pm \pi/2| \leq \theta$  дает оценку

$$\frac{\partial^p K(x, y)}{\partial x^p} = \operatorname{const} \frac{e^{\sigma x}}{(|x| + |y|)^{p+1}}, \quad p = 0, 1, \dots \quad (25)$$

Подставляя теперь в (23) вместо  $\tilde{u}(z, 0)$  и  $\tilde{u}(z, 1)$  их выражения через  $\hat{u}(x, 0)$  и  $\hat{u}(x, 1)$ , получим после несложных преобразований интегральную формулу типа формулы Коши

$$\begin{aligned} 2\pi i \hat{u}(x, y) = & \int_0^\infty K(x-t, y) \hat{u}(t, 0) dt + \int_{-\infty}^0 K(x-t, y-1) \hat{u}(t, 1) dt + \\ & + A \int_1^0 K(x, y-t) \hat{u}(0, t) dt, \end{aligned} \quad (26)$$

справедливую при  $x > 0, 0 < y < 1$ . Основываясь на ней и на формулах (3), (26), легко найдем

$$\|\hat{u}(x, y)\| = O(e^{\sigma_1 x}), \quad \sigma_1 > \sigma > \sigma_0, \quad x \rightarrow \infty. \quad (27)$$

Окончательный результат получается отсюда почти непосредственной ссылкой на теорему, доказанную в заметке (?). Некоторые дополнительные рассуждения проводятся в тесной связи с изложением в этой заметке.

Стоит еще указать, что для оправдания действий, производимых преобразованием Лапласа, приходится рассматривать вместо  $\hat{u}(x, y)$  функцию

$$\hat{v}(x, y) = \frac{1}{2\pi} \int_0^1 (t-x)^2 \hat{u}(t, y) dt, \quad \text{обладающую достаточно хорошими дифференциальными свойствами.}$$

Для нее вместо (26) доказывается несколько более сложная формула, которая после трехкратного дифференцирования под знаком интегралов сводится к (26).

В заключение пользуюсь случаем выразить благодарность М. А. Евграфову, которому принадлежат постановка задачи и основная идея доказательства.

Поступило  
17 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. М. Ландис, ДАН, 107, 508 (1956). <sup>2</sup> П. Д. Лакс, Сборн. пер. Математика, 3, 4, 107 (1959). <sup>3</sup> М. А. Евграфов, ДАН, 126, № 3 (1959). <sup>4</sup> М. А. Евграфов, И. А. Чегис, ДАН, 134, № 5 (1960). <sup>5</sup> И. А. Чегис, ДАН, 136, № 3 (1960). <sup>6</sup> Г. Е. Шиллов, Тр. Моск. матем. общ., 5, 353 (1956). <sup>7</sup> И. С. Арнон, М. А. Евграфов, ДАН, 134, № 3 (1960).



В. Г. БОЛТЯНСКИЙ

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛИНЕЙНЫХ ОПТИМАЛЬНЫХ БЫСТРОДЕЙСТВИЙ ПРИ ПОМОЩИ РЕЛЕЙНЫХ СХЕМ

(Представлено академиком Л. С. Понтрягиным 11 III 1961)

Будем рассматривать объект, закон движения которого в фазовом пространстве  $X$  переменных  $x^1, \dots, x^n$  имеет вид

$$\dot{x}^i = \sum_{\alpha=1}^n a_{\alpha}^i x^{\alpha} + \sum_{\rho=1}^r b_{\rho}^i u^{\rho}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1)$$

Мы будем предполагать, что управляющий параметр  $u = (u^1, \dots, u^r)$  является точкой выпуклого замкнутого ограниченного многогранника  $U$ , расположенного в пространстве  $E^r$  с координатами  $u^1, \dots, u^r$ . Будем рассматривать задачу об оптимальном быстродействии, т. е. об отыскании управления  $u(t)$  со значениями в  $U$ , под воздействием которого объект (1) за кратчайшее время переходит из положения  $x_0$  в  $x_1$  ( $x_0$  и  $x_1$  заданы). Эта задача рассматривалась Л. С. Понтрягиным, Р. В. Гамкрелидзе и вторым (1-5); напомним результаты этих работ.

В векторной форме система (1) принимает вид

$$\dot{x} = Ax + Bu, \quad (2)$$

где  $A: X \rightarrow X$  и  $B: E^r \rightarrow X$  — линейные операторы, определяемые в координатах  $x^1, \dots, x^n$  и  $u^1, \dots, u^r$  матрицами  $(a_{ij}^i)$  и  $(b_{\rho k}^i)$  соответственно.

Всюду в дальнейшем предполагается выполненным следующее условие общности положения: если  $w$  — вектор, параллельный одному из ребер многогранника  $U$ , то векторы  $Bw, ABw, \dots, A^{n-1}Bw$  линейно независимы в пространстве  $X$  (см. условие А) в работе (4)).

Введем в рассмотрение вспомогательную систему

$$\dot{\psi}_i = - \sum_{\alpha=1}^n a_{\alpha}^i \psi_{\alpha}, \quad i = 1, \dots, n,$$

или, в векторной форме,

$$\dot{\psi} = -A^* \psi, \quad (3)$$

где  $A^*$  — оператор, сопряженный к  $A$ , т. е. определяемый матрицей, получающейся из матрицы  $(a_{ij}^i)$  транспонированием.

Наконец, для произвольного вектора  $\psi = (\psi_1, \dots, \psi_n)$  обозначим через  $\Psi(\psi)$  множество всех тех точек  $u \in U$ , для которых скалярное произведение

$$(\psi, Bu) = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\rho=1}^r \psi_{\alpha} b_{\rho}^{\alpha} u^{\rho}, \quad (4)$$

рассматриваемое как функция точки  $u \in U$ , достигает своего наибольшего значения.

**Теорема 1.** Каково бы ни было нетривиальное решение  $\psi(t)$  уравнения (3), для всех, кроме конечного числа, значений  $t$  множество  $\Psi(\psi(t))$  пред-

ставляет собой одну вершину многогранника  $U$ . Таким образом, соотно-  
ние

$$u(t) = e(\psi(t)) \quad (4)$$

(теряющее смысл в конечном числе точек, что несущественно) определя-  
ет кусочно-постоянную функцию  $u(t)$  со значениями в вершинах многогранника  
 $U$ . Функции этого вида называются экстремальными управлениями.

**Теорема 2.** Всякое оптимальное управление является экстремаль-  
ным. Обратно, пусть начало координат пространства  $E^r$  является внутре-  
ней точкой многогранника  $U$  и все собственные значения матрицы  $A$   
имеют отрицательные действительные части. Тогда для любой точки  
 $x_0 \in X$  существует, и притом только одно (с точностью до сдвига времени  
экстремальное управление  $u(t)$ , переводящее фазовую точку из положения  $x_0$   
в начало координат  $O$  пространства  $X$ . Это экстремальное управление яв-  
ляется в то же время оптимальным.

В силу теоремы 1 каждая экстремальная траектория, исходящая в момен-  
 $t_0$  из точки  $x_0$ , определяется начальным значением  $\psi(t_0)$  решения  $\psi(t)$  уравне-  
ния (3). Именно, если задан произвольный отличный от нуля вектор  $\psi_0$ , то  
однозначно определено решение  $\psi(t)$  уравнения (3) с начальным условием  
 $\psi(t_0) = \psi_0$ . После этого соотношение (5) однозначно определяет соответ-  
ствующее экстремальное управление  $u(t)$ . Наконец, зная управление  $u(t)$ ,  
мы из уравнения (2) находим и соответствующую траекторию  $x(t)$ , исходя-  
щую из точки  $x_0$ . Таким образом, в конечном счете экстремальная траекто-  
рия  $x(t)$  однозначно определяется выбором начального значения  $\psi_0$ .  
Если нам удалось найти именно такое начальное значение  $\psi_0$ , что траекто-  
рия  $x(t)$  проходит через начало координат  $O$ , то, в силу теоремы 2, оптималь-  
ное управление  $u(t)$  и оптимальная траектория  $x(t)$  найдены.

Следует отметить, что вычисление траектории  $x(t)$ , соответствующей  
начальному значению  $\psi_0$ , является довольно трудоемким. Действительно,  
эта задача включает в себя решение уравнения (3), нахождение функции  
 $u(t)$  по формуле (5) и, наконец, решение уравнения (2), что сводится к реше-  
нию нескольких систем дифференциальных уравнений с последовательным  
«припасовыванием» начальных значений (ибо функция  $u(t)$  получается  
вообще говоря, не постоянной, а лишь кусочно-постоянной).

Если предположить, что нахождение траектории  $x(t)$  по начальному зна-  
чению  $\psi_0$  осуществляется некоторым п р и б о р о м, то остается зада-  
ча поиска начального значения  $\psi_0$ , при котором траектория  $x(t)$  прохо-  
дит через  $O$ .<sup>3</sup>

В настоящей заметке, не касаясь второй задачи (задачи поиска началь-  
ных значений  $\psi_0$ ) мы укажем способ построения моделирующего  
устройства, позволяющего по начальному значению  $\psi_0$  находить  
соответствующую экстремальную траекторию  $x(t)$ . Оно состоит из двух  
линейных объектов с уравнениями (2) и (3) и некоторого числа релейных  
элементов, количество и схема соединения которых определяются много-  
гранником  $U$  и оператором  $B$ .

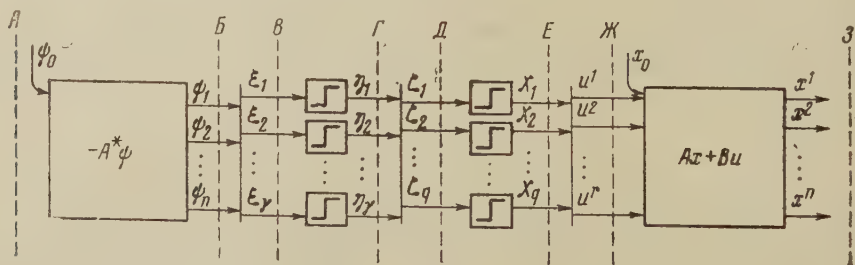


Рис. 1



Переходим к математическому описанию указанного моделирующего тройства (рис. 1). Рассмотрим линейный объект, фазовые состояния которого описываются переменными  $\psi_1, \dots, \psi_n$ , изменяющимися по закону (3) часток  $AB$  схемы, изображенной на рис. 1). Пусть, далее,

$$\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_\gamma \quad (6)$$

парно неколлинеарные векторы, имеющие направление ребер многогранника  $U$  (т. е. каждый из векторов (6) параллелен хотя бы одному ребру многогранника  $U$  и для каждого ребра имеется в системе (6) один параллельный ему вектор). Обозначим координаты вектора  $\omega_j$  через  $\omega_j^1, \dots, \omega_j^r$  положим

$$\xi_j = (\psi, B\omega_j) = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\rho=1}^r \psi_\alpha b_{\rho}^{\alpha} \omega_j^{\rho}, \quad j = 1, 2, \dots, \gamma. \quad (7)$$

переменные  $\xi_1, \dots, \xi_\gamma$  являются линейными формами (вообще говоря, линейно зависимыми) от  $\psi_1, \dots, \psi_n$ . Значения величин  $\xi_j$  определяются величинами  $\psi_i$ , но обратного воздействия на них не оказывают (это выражено на участке  $BB$  направлениями стрелок).

Каждую из величин  $\xi_j$  мы подадим на свой релейный элемент; выходы этих релейных элементов обозначим через  $\eta_1, \dots, \eta_\gamma$  (т. е.  $\eta_j = \text{sign } \xi_j$ , т. участок  $BГ$  на рис. 1).

Пусть теперь  $e_1, \dots, e_q$  — все вершины многогранника  $U$ . Положим  $\varepsilon_{ij} = 1$  или  $\varepsilon_{ij} = -1$ , если исходящий из вершины  $e_i$  вектор, равный  $\omega_j$ , есть, соответственно,  $-\omega_j$ , идет по одному из ребер многогранника  $U$ . Если же вектор  $\omega_j$  не параллелен ни одному ребру, примыкающему к вершине  $e_i$ , то число  $\varepsilon_{ij}$  не определено. Фиксируем некоторый индекс  $i = (1, 2, \dots, q)$  и будем рассматривать только такие индексы  $j$ , для которых число  $\varepsilon_{ij}$  определено. Тогда векторы  $\varepsilon_{ij}\omega_j$  направлены по ребрам, исходящим из вершины  $e_i$ ; число этих ребер обозначим через  $l_i$ . Легко видеть, что функция (4) тогда и только тогда принимает свое наибольшее значение в одной вершине  $e_i$  (т. е.  $e(\psi) = e_i$ ), когда все величины  $\varepsilon_{ij}\xi_j$  отрицательны, т. е.  $\varepsilon_{ij}\eta_j = -1$ . Иначе говоря, равенство  $e(\psi) = e_i$  имеет место тогда и только тогда, когда величина

$$\xi_i = l_i - 1 + \sum_j \varepsilon_{ij}\eta_j \quad (8)$$

отрицательна. Величины  $\xi_1, \dots, \xi_q$  являются линейными функциями переменных  $\eta_j$  (участок  $ГД$ ). Подав величины  $\xi_1, \dots, \xi_q$  на релейные элементы и обозначив выходные величины через  $\chi_1, \dots, \chi_q$  (участок  $ДЕ$ ), мы найдем, что равенство  $e(\psi) = e_i$  имеет место тогда и только тогда, когда  $\chi_i = -1$ .

Пусть теперь  $e_i^1, \dots, e_i^r$  — координаты вершины  $e_i$  многогранника  $U$ . Положим

$$u^\rho = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^q (1 - \chi_\alpha) e_\alpha^\rho, \quad \rho = 1, \dots, r \quad (9)$$

на участке  $ЕЖ$  на рис. 1). Если  $e(\psi) = e_i$  (т. е.  $\chi_\alpha = 1$  при  $\alpha \neq i$  и  $\chi_i = -1$ ), то точка  $(u^1, \dots, u^r)$  совпадает с  $e_i$  (см. (9)). Иначе говоря, если функция (4) достигает максимума только в одной вершине многогранника  $U$ , то

$$(u^1, \dots, u^r) = e(\psi). \quad (10)$$

Наконец, участок  $ЖЗ$  схемы на рис. 1 представляет собой объект, поведение которого описывается уравнением (2) (т. е. исходный объект или его модель). Из сказанного выше ясно, что, каковы бы ни были начальные условия для величин  $\psi_i$ , участок  $AB$  схемы вырабатывает функции  $\psi_1(t), \dots, \psi_n(t)$ , составляющие решение уравнения (3), которые на последующих частках преобразуются в величины  $(u^1(t), \dots, u^r(t)) = e(\psi(t))$

(см. (10)), т. е. в соответствующее экстремальное управление (см. (5)) а на выходе схемы мы получим величины  $x^1(t), \dots, x^r(t)$ , описывающие экстремальную траекторию. Тем самым доказана:

**Теорема 3.** *Схема, изображенная на рис. 1 (см. также (7), (8) (9)), осуществляет движение объекта (2) по экстремальной траектории (при любых начальных значениях для величин  $\psi_i$  и  $x^i$ ).*

Остается задача поиска начального значения для  $\psi$ , при котором (для заданного начального значения  $x_0$ ) получаемая траектория проходит через начало координат — это и будет оптимальная траектория. Такой поиск по-видимому, целесообразно производить одним из следующих двух методов: либо, имея фиксированное начальное значение  $x_0$ , при помощи нескольких проб найти необходимое начальное значение  $\psi_0$ ; либо же, обратив

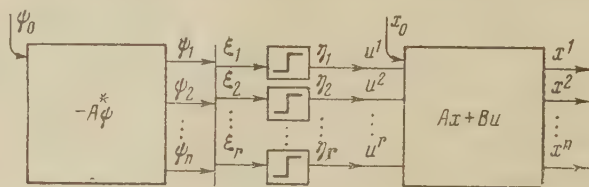


Рис. 2

направление течения времени, вычертить достаточно густую сетку траекторий, исходящих из начала координат (они все будут оптимальными), после чего, «запомнив» все точки фазового пространства  $X$ , в которых происходят переключения, составить «поверхность переключений» (т. е. произвести синтез оптимальных управлений).

В заключение рассмотрим важный в приложениях случай, когда многогранник  $U$  представляет собой параллелепипед, определенный в пространстве  $E^r$  неравенствами

$$\alpha_p \leq u^p \leq \beta_p, \quad p = 1, \dots, r. \quad (11)$$

Иначе говоря, мы будем рассматривать случай, когда каждая из величин  $u^p$  в уравнениях (1) представляет собой отдельный управляющий параметр, область изменения которого не зависит от значений остальных управляющих параметров и задается неравенством (11).

В этом случае схема, указанная выше, может быть заменена более простой схемой, изображенной на рис. 2, причем

$$\begin{aligned} \xi_i &= \sum_{\alpha=1}^n \psi_{\alpha} b_{i\alpha}^{\alpha}, \quad i = 1, \dots, r, \\ u^p &= \frac{x_p + \beta_p}{2} + \eta^p \frac{\beta_p - \alpha_p}{2}, \quad p = 1, \dots, r. \end{aligned}$$

Эти формулы могут быть выведены из (7), (8), (9) или доказаны непосредственно.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
9 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Г. Болтянский, Р. В. Гамкрелидзе, Л. С. Понтрягин, ДАН, 110, № 1, 7 (1956).
- <sup>2</sup> Р. В. Гамкрелидзе, Изв. АН СССР, сер. матем., 22, 449 (1958).
- <sup>3</sup> В. Г. Болтянский, ДАН, 119, № 6, 1070 (1958).
- <sup>4</sup> Л. С. Понтрягин, УМН, 14, № 1, 3 (1959).
- <sup>5</sup> В. Г. Болтянский, Р. В. Гамкрелидзе, Л. С. Понтрягин, Изв. АН СССР, сер. матем., 24, 3 (1960).



Т. Г. ГЕГЕЛИА

# О СВОЙСТВАХ МНОГОМЕРНЫХ СИНГУЛЯРНЫХ ИНТЕГРАЛОВ В ПРОСТРАНСТВЕ $L_p(S; \rho)$

(Представлено академиком Н. И. Мусхелишвили 6 III 1961)

1. Пусть  $E_{m+1}$  — евклидово пространство;  $x(x_1, \dots, x_{m+1})$ ,  $y(y_1, \dots, y_{m+1})$ ,  $z(z_1, \dots, z_{m+1}), \dots$  — точки этого пространства. Обозначим через  $r(x, y)$  расстояние между точками  $x$  и  $y$ , а через  $C(z; \delta)$  — шар с центром в точке  $z$  и радиуса  $\delta$ . Пусть  $l$  — произвольная прямая, проходящая через точку  $z$ , а  $\delta$  — произвольное положительное число. Обозначим через  $H(l; \delta)$  круглый цилиндр высотой  $2\delta$ , осью которого служит  $l$ , центром симметрии — точка  $z$  и радиус основания которого равен  $\delta$ .

Пусть  $S$  — ограниченное, замкнутое или разомкнутое  $m$ -мерное многообразие из пространства  $E_{m+1}$  (множество  $S$  будем считать замкнутым), обладающее следующим свойством: каждой точке  $z$  многообразия  $S$  можно поставить в соответствие положительное число  $\delta$  и некоторую прямоугольную систему координат  $(X_1, \dots, X_{m+1})$  с началом в точке  $z$  таким образом чтобы часть  $S$ , заключенная внутри  $H(X_{m+1}; \delta)$ , допускала представление вида  $\eta_{m+1} = \gamma(\eta_1, \dots, \eta_m)$ , где  $\eta_1, \dots, \eta_{m+1}$  — координаты точки  $y \in S \cap H(X_{m+1}; \delta)$  в системе  $(X_1, \dots, X_{m+1})$ ;  $\gamma$  — однозначная функция, определенная на  $\tau(z; \delta)$ , а  $\tau(z; \delta)$  — пересечение шара  $C(z; \delta)$  с гиперплоскостью, проходящей через  $z$  и перпендикулярной оси  $X_{m+1}$ . Кроме того будем считать, что существуют непрерывные частные производные первого порядка функции  $\gamma$  в области  $\tau(z; \delta)$ , причем  $\gamma(0, \dots, 0) = 0$ ,  $\partial \gamma(0, \dots, 0) / \partial \eta_k = 0$  ( $k = 1, \dots, m$ ) и  $\omega(\partial \gamma / \partial \eta_k; t) t^{-1}$  ( $k = 1, \dots, m$ ) интегрируемы в интервале  $(0, 1)$ , где  $\omega(\partial \gamma / \partial \eta_k; t)$  — модуль непрерывности функции  $\partial \gamma / \partial \eta_k$  в области  $\tau(z; \delta)$ .

Пусть на  $S$  задана  $(m+1)$ -мерная симметричная матрица  $A_{ij}(y)$ , обладающая следующими свойствами: квадратичная форма  $\sum A_{ij}(y) t_i t_j$  — положительно определенная в каждой точке  $y$  многообразия  $S$  и функции  $\omega(A_{ij}; t) t^{-1}$  ( $i, j = 1, \dots, m+1$ ) интегрируемы в интервале  $(0, 1)$ .

Рассмотрим оператор

$$K_{\tau}(x) = \int_S k(y, x) \varphi(y) dS_y,$$

где

$$k(y, x) = \prod_{i=1}^{m+1} (x_i - y_i)^{\lambda_i} [\sigma(y, x)]^{-\lambda}, \quad \sigma^2(y, x) = \sum_{i,j=1}^{m+1} A_{ij}(y) (x_i - y_i) (x_j - y_j),$$

$\lambda_i$  ( $i = 1, \dots, m+1$ ) и  $\lambda$  — произвольные целые неотрицательные числа;  $\lambda - m = \sum \lambda_i$  — положительное нечетное число;  $\varphi(y)$  — плотность интеграла;  $dS_y$  — элемент площади многообразия  $S$  в точке  $y$ , а интеграл

понимается в смысле главного значения:

$$\int_S^* k(y, x) \varphi(y) dS_y = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{S(\delta; x)} k(y, x) \varphi(y) dS_y,$$

где  $S(\delta; x) = S - S(x; \delta)$ ;  $S(x; \delta) = S \cap H(n(x); \delta)$ ;  $n(x)$  — нормаль многообразия  $S$  в точке  $x$ .

В настоящей статье рассматривается вопрос об ограниченности оператора  $K_\varphi$  в пространстве  $L_p(S; \rho)$ , где  $p > 1$ , а  $\rho(x)$  — некоторая неотрицательная измеримая функция на  $S$ . Этот вопрос при нескольких иных предположениях изучался в работах (1-7). В статье выводится формула перестановки порядка интегрирования в повторных сингулярных интегралах указанного типа. Аналогичные формулы получены в работах (1, 8-11). Все эти вопросы в случае сингулярного интеграла типа Коши изучены в работах (12, 13).

**2. Теорема 1.** Если  $\varphi(y) \in L_p(S)$ , то  $K_\varphi$  является ограниченным оператором, переводящим  $L_p(S)$  в себя.

**Доказательство.** Достаточно показать ограниченность оператора

$$T_\varphi(x) = \int_{S(z; \delta)}^* k(y, x) \varphi(y) dS_y$$

на  $L_p(S(z, \nu))$ , где  $z$  — произвольная точка многообразия  $S$ ,  $0 < \nu < \delta$ , а  $\delta$  — положительная постоянная, участвующая в определении  $S$ . Обозначим через  $\xi_1, \dots, \xi_{m+1}$  и  $\eta_1, \dots, \eta_{m+1}$  координаты точек  $x$  и  $y$  в системе  $(X_1, \dots, X_{m+1})$ , а через  $\xi$  и  $\eta$  — точки  $(\xi_1, \dots, \xi_m, 0)$  и  $(\eta_1, \dots, \eta_m, 0)$ . Будем иметь

$$x_i = z_i + \sum_{j=1}^{m+1} a_{ij} \xi_j, \quad \sigma^2(y, x) = \sum_{i,j=1}^{m+1} B_{ij}(y) (\xi_i - \eta_i) (\xi_j - \eta_j),$$

$$B_{ij}(y) = \sum_{k,l=1}^{m+1} A_{kl}(y) a_{ki} a_{lj} \quad (i, j = 1, \dots, m+1). \quad (1)$$

Можно показать, что оператор  $T_\varphi$  представится в виде конечной суммы операторов с некоторыми ограниченными коэффициентами следующих двух типов:

$$N_\varphi(x) = \int_{S(z; \delta)} n(x, y) \varphi(y) dS_y, \quad M_\varphi(x) = \int_{\tau(z; \delta)}^* \frac{m(\xi, \eta) \varphi_*(\eta)}{r^m(\xi, \eta)} d\eta,$$

где  $|n(x, y)| \leq r^{-m}(x, y) F(r(x, y))$ ; функция  $F(t) t^{-1}$  интегрируема на  $(0, \delta)$ ;  $\varphi_*(\eta) = \varphi(y)$ ;  $d\eta$  — элемент площади касательной гиперплоскости в точке  $z$  многообразия  $S$ ,

$$m(\xi, \eta) = \prod_{i=1}^m \left[ \frac{\xi_i - \eta_i}{r(\xi, \eta)} \right]^{\nu_i} \left[ \sum_{i,j=1}^m C_{ij}(\xi) \frac{\xi_i - \eta_i}{r(\xi, \eta)} \frac{\xi_j - \eta_j}{r(\xi, \eta)} \right]^{-\lambda/2};$$

постоянные  $\nu_i$  ( $i = 1, \dots, m$ ) удовлетворяют тем же условиям, что и  $\lambda_i$ , а

$$C_{ij}(\xi) = B_{ij}(x) + 2B_{m+1,i}(x) \frac{\partial \gamma(\xi)}{\partial \xi_j} + B_{m+1,m+1}(x) \frac{\partial \gamma(\xi)}{\partial \xi_i} \frac{\partial \gamma(\xi)}{\partial \xi_j}.$$

Ограниченность оператора  $N_\varphi$  очевидна, а ограниченность  $M_\varphi$  следует из работ С. Г. Михлина (1, 2) и А. Калдерона и А. Зигмунда (3, 4).

Заметим, что теорема 1 остается справедливой и в том случае, когда

$$k(y, x) = \sum_{k=1}^n C_k(y) \prod_{i=1}^{m+1} (x_i - y_i)^{\lambda_{ik}} (\sigma_{1k} + \sigma_{2k})^{-n_k} \sigma_{1k}^{-m_k} \sigma_{2k}^{-l_k}, \quad (2)$$



где  $n$  — натуральное число;  $C_k(y)$  ( $k = 1, \dots, n$ ) — непрерывные функции на  $S$ ;  $\lambda_{ik}, n_k, m_k$  и  $l_k$  — целые неотрицательные числа;  $n_k + m_k + l_k - m = \lambda_{1k} + \dots + \lambda_{m+1, k}$  ( $k = 1, \dots, n$ ) — положительные нечетные числа, а  $\varphi_{1k} = \varphi_{1k}(y, x)$  и  $\varphi_{2k} = \varphi_{2k}(y, x)$  ( $k = 1, \dots, n$ ) — выражения, определенные таким же образом, как и  $\sigma = \sigma(y, x)$ .

**Теорема 2.** Если  $\varphi(y) \in L_p(S, \rho(y))$ , где  $\rho(y) = \prod_{k=1}^n r^{\alpha_k}(y, z^{(k)})$ ,  $0 < \alpha_k \leq m(p-1)$  ( $k = 0, \dots, n_1 \leq n$ );  $0 < -\alpha_k < m$  ( $k = n_1 + 1, \dots, n$ );  $z^{(k)} \in S$ ,  $z^{(i)} \neq z^{(j)}$  ( $i \neq j$ ;  $k, i, j = 1, \dots, n$ );  $p > 1$ , то оператор  $K_\varphi$  переводит пространство  $L_p(S; \rho(y))$  в себя и является ограниченным оператором.

**Доказательство.** Достаточно показать справедливость теоремы в двух случаях: 1) когда  $\rho(y) = r^{-\alpha}(y, z)$ , где  $0 < \alpha < m$ ,  $z \in S$ , и 2) когда  $\rho(y) = r^\alpha(y, z)$ , где  $0 < \alpha < m(p-1)$ ,  $z \in S$ ,  $p > 1$ .

Рассмотрим случай 1). Имеем

$$|K_\varphi(x)| \leq c(K_f^{(1)}(x) + K_f^{(2)}(x)) + r^{\alpha/p}(x, z)|K_f(z)|,$$

где  $f(x) = \varphi(x) r^{-\alpha/p}(x, z) \in L_p(S)$ ;  $c$  — некоторая положительная постоянная;

$$K_f^{(1)}(x) = \int_S |k(y, x)| r^\beta(y, x) r^\delta(y, z) |f(y)| dS_y,$$

$$K_f^{(2)}(x) = r^\delta(x, z) \int_S |k(y, x)| r^\beta(y, x) |f(y)| dS_y,$$

$\beta = \alpha/p$ ,  $\delta = 0$ , если  $\alpha/p < 1$ , и  $\beta = 1$ ,  $\delta = \alpha/p - 1$ , если  $\alpha/p > 1$ . С помощью неравенств, приведенных в заметках <sup>(6, 11)</sup>, можно показать, что

$$\int_S r^{-\alpha}(y, z) |K_f^{(i)}(y)|^p dS_y < c \int_S |f(y)|^p dS_y \quad (i = 1, 2).$$

Из этого неравенства и из теоремы 1 непосредственно следует доказательство теоремы 2 в случае 1). Аналогично рассматривается случай 2).

**Теорема 3.** Если  $\varphi(y) \in L_p(S, \mu(y))$ , где  $p > 1$ ,  $\mu(y) = \prod_{k=1}^n r^{\gamma_k}(y, z^{(k)})$ ,  $\gamma_k = \alpha_k(p-1)$  ( $k = 1, \dots, n_1 \leq n$ ),  $\gamma_k = -\alpha_k$  ( $k = n_1 + 1, \dots, n$ ),  $0 < \alpha_k < m$ ,  $z^{(k)} \in S$ ,  $z^{(i)} \neq z^{(j)}$  ( $i \neq j$ ;  $k, i, j = 1, \dots, n$ ), то оператор

$$L_\varphi(x) = \frac{1}{\mu_*(x)} \int_S k(y, x) \mu_*(y) \varphi(y) dS_y,$$

где

$$\mu_*(y) = \prod_{k=1}^n r^{\omega_k}(y, z^{(k)}),$$

$$\omega_k = \alpha_k \quad (k = 1, \dots, n_1); \quad \omega_k = -\alpha_k \quad (k = n_1 + 1, \dots, n),$$

переводит пространство  $L_p(S; \mu(y))$  в себя и является ограниченным оператором.

Заметим, что теорема 2 остается справедливой, если

$$\rho(y) = \prod_{k=1}^n r^{\alpha_k}(y, z^{(k)}) \lg^{p_k}(2dr^{-1}(y, z^{(k)})), \quad (3)$$

где  $\alpha_k$  ( $k = 1, \dots, n$ ) удовлетворяют условиям теоремы 2,  $d = \operatorname{div} S$ , а  $p_k$  — произвольные целые числа. Это предложение доказывается, так же как теорема 2, с помощью неравенств, приведенных в заметке <sup>(14)</sup>. Аналогичное обобщение допускает теорема 3.

Теорема 2 и 3, а также их обобщения, указанные только что, справедливы и в случае  $k(y, x)$ , определенного формулой (2). Более того, в доказательствах теорем 2 и 3 используется только тот факт, что  $K_p$  — ограниченный оператор в  $L_p(S)$  и  $k(y, x) = O(r^{-m}(x, y))$ .

3. Пусть

$$k^{(i)}(y, x) = [\sigma(y, x)]^{-m-1} \sum_{k=1}^{m+1} C_k^{(i)}(y)(x_k - y_k) \quad (i = 1, 2),$$

где  $C_k^{(i)}(y)$  ( $k = 1, \dots, m+1$ ) — непрерывные функции на  $S$ , а  $B(z) = \det \|B_{ij}(z)\|_{i,j=1}^m$ , где  $B_{ij}(z)$  определены из формулы (1). Обозначим через  $b_{ij}(z)$  отношение алгебраического дополнения элемента  $B_{ij}(z)$  в определителе  $B$  к самому  $B$ , а через  $d_j^i(z)$  — выражение  $\sum C_k^{(i)}(z) a_{kj}$ , где  $a_{kj}$  определены из (1).

**Теорема 4.** Если  $\varphi(y) \in L_p(S; \rho(y))$ , где  $\rho(y)$  — функция, участвующая в теореме 2 или определенная формулой (3), то

$$\begin{aligned} \int_S k^{(1)}(y, z) dS_y \int_S k^{(2)}(x, y) \varphi(x) dS_x &= \int_S \varphi(x) dS_x \int_S k^{(1)}(y, z) k^{(2)}(x, y) dS_y - \\ &= \frac{\prod_{i,j=1}^{m+1} b_{ij}(z) d_i^{(1)}(z) d_j^{(2)}(z)}{m! \Gamma^2\left(\frac{m+1}{2}\right) B(z)} \varphi(z). \end{aligned}$$

4. Сформулированные теоремы позволяют изучить интегральные уравнения, содержащие указанные сингулярные интегралы, распространенные на разомкнутые многообразия.

Тбилисский математический институт  
им. А. М. Размадзе  
Академии наук ГрузССР

Поступило  
3 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Г. Михлин, УМН, 3, в. 3, 29 (1948). <sup>2</sup> С. Г. Михлин, ДАН, 117, № 1, 28 (1957). <sup>3</sup> A. Calderon, A. Zygmund, Acta Math., 88, № 1—2, 85 (1952). <sup>4</sup> И. А. Иукович, Уч. зап. Кишиневск. гос. унив., 5, 3 (1952). <sup>5</sup> A. Calderon, A. Zygmund, Am. J. Math., 78, № 2, 289 (1956). <sup>6</sup> E. Stein, Proc. Am. Math. Soc., 8, № 2, 250 (1957). <sup>7</sup> Т. Г. Гегелиа, Сообщ. АН ГрузССР, 20, № 5 (1958). <sup>8</sup> F. Tricomi, Math. Zs., 27, 87 (1928). <sup>9</sup> G. Giraud, Ann. de l'École Norm. Sup., 3-e sér., 51, 251 (1934). <sup>10</sup> А. В. Бицадзе, ДАН, 93, 389 (1953). <sup>11</sup> А. В. Бицадзе, Сообщ. АН ГрузССР, 16, 177 (1955). <sup>12</sup> Н. И. Мусхелишвили, Сингулярные интегральные уравнения, М., 1946. <sup>13</sup> Б. В. Хведелидзе, Тр. Тбилисс. матем. инст., 23, 1 (1956). <sup>14</sup> Т. Г. Гегелиа, ДАН, 135, № 4, 767 (1960).

А. Е. ГЕЛЬМАН

# О МАЖОРАНТНЫХ УРАВНЕНИЯХ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 4 III 1961)

В монографиях <sup>(1,2)</sup> Л. В. Канторович, введя понятие мажоранты оператора, исследовал операторное уравнение вида

$$x = U(x)$$

в  $B_k$ - и  $B$ -пространствах, установив ряд важных результатов относительно его решения (в <sup>(2)</sup> оператор  $U(x)$  предполагается при этом непрерывно дифференцируемым).

В настоящей работе введено понятие строгой мажоранты оператора, позволившее сформулировать новый признак существования решения для операторного уравнения вида

$$y = \Omega(y)$$

в полных метрических пространствах, а также установить для него ряд количественных результатов; при этом на оператор  $\Omega$  не налагается условий более ограничительных, чем это делается в принципе Банаха.

Показано, что для одного класса метрических пространств (содержащего класс  $B$ -пространств) удается эффективно построить в определенном смысле наилучшую из строгих мажорант. Результаты, получаемые в этом случае, принципиально не могут быть достигнуты применением принципа Банаха.

Будем употреблять обозначения:  $Y$  — полное метрическое пространство;  $\Omega$  — оператор, заданный на  $Y$ , причем  $\Omega(Y) \subset Y$ ;  $S_R(y_0)$  — множество элементов  $Y$ , удовлетворяющих условию  $\rho(y, y_0) < R$  ( $R > 0$ );  $F(x)$  — вещественная функция вещественного аргумента, заданная на  $[0, R)$ .

**Определение 1.** Будем называть функцию  $F(x)$  строгой мажорантой оператора  $\Omega(y)$  в  $S_R(y_0)$ , если: 1) она возрастает и выпукла; 2)  $\rho[y_0, \Omega(y_0)] \leq F(0)$ ; 3) из  $y_1 \in S_R(y_0)$ ,  $y_2 \in S_R(y_0)$  и  $y_1 \neq y_2$  следует

$$\frac{\rho[\Omega(y_2), \Omega(y_1)]}{\rho(y_2, y_1)} \leq \frac{F[\rho(y_0, y_2)] - F[\rho(y_0, y_1)]}{\rho(y_0, y_2) - \rho(y_0, y_1)}.$$

Можно показать, что для того, чтобы оператор  $\Omega(y)$  имел в  $S_R(y_0)$  строгую мажоранту, необходимо и достаточно, чтобы он в  $S_R(y_0)$  удовлетворял условию Липшица.

**Определение 2.** Пусть  $M(y_0, \Omega)$  — множество всех положительных чисел  $\gamma$ , обладающих тем свойством, что в  $S_\gamma(y_0)$  лежит лишь одно решение уравнения

$$y = \Omega(y). \quad (1)$$

\* Если  $\rho(y_0, y_2) = \rho(y_0, y_1) = x_0$ , то правую часть неравенства следует понимать как верхнюю производную  $F(x)$  в точке  $x_0$ .



Очевидно,  $M(y_0, \Omega)$  — интервал (быть может пустой). Будем называть уравнение

$$x = F(x) \quad (2)$$

$y_0$ -строго мажорантным для уравнения (1), если  $M(0, F) \subset \subset M(y_0, \Omega)$  \*.

Из определения видно, что, если уравнение (2) является  $y_0$ -строго мажорантным для уравнения (1) и  $M(0, F)$  не пусто, т. е.  $M(0, F) = (a, b)$ , где  $a < b$ , то: 1)  $a$  есть наименьший корень уравнения (2), а  $b$  — либо второй по величине корень (если  $b < R$ ), либо правый конец промежутка задания функции  $F(x)$ ; 2) уравнение (1) имеет решение  $y$ , удовлетворяющее неравенству  $\rho(y_0, y) < a$ ; 3) если уравнение (1) имеет решения, отличные от  $y$ , то все они лежат вне  $S_b(y_0)$ .

**Теорема 1.** Пусть  $F(x)$  — строгая мажоранта оператора  $\Omega(y)$  в  $S_R(y_0)$ . Тогда уравнение  $x = F(x)$  является  $y_0$ -строго мажорантным для уравнения  $y = \Omega(y)$ .

Из теоремы ясно, что знание строгой мажоранты оператора  $\Omega(y)$  дает важные сведения о решении уравнения  $y = \Omega(y)$ . Приведем одно свойство строгих мажорант.

Пусть  $\bar{R}$  — наибольший из радиусов сфер  $S_R(y_0)$ , в которых оператор  $\Omega(y)$  удовлетворяет условию Липшица. Введем в рассмотрение функции  $f(x)$  и  $\tilde{F}(x)$ , заданные на  $[0, \bar{R}]$ :

$$f(x) = \sup_{\substack{\rho(y_2, y_0) < x \\ \rho(y_2, y_0) < x \\ y_1 \neq y_2}} \frac{\rho[\Omega(y_2), \Omega(y_1)]}{\rho(y_2, y_1)}, \quad \tilde{F}(x) = \rho[y_0, \Omega(y_0)] + \int_0^x f(t) dt$$

Имеет место простое

**Предложение.** Если  $F(x)$  — строгая мажоранта оператора  $\Omega(y)$  на  $S_R(y_0)$ , то на промежутке  $[0, R)$  имеет место неравенство

$$F(x) \geq \tilde{F}(x).$$

В связи с этим важно изучить вопрос: всегда ли функция  $\tilde{F}(x)$  является строгой мажорантой оператора  $\Omega(y)$ ? Мы не имеем ответа на этот вопрос в случае, когда  $Y$  — произвольное полное метрическое пространство. Удастся, однако, указать класс пространств, в котором на этот вопрос можно ответить положительно. Полученные в этом направлении результаты изложены ниже.

**Определение.** Будем называть  $A$ -пространством (по имени А. Д. Александрова, впервые рассмотревшего подобные объекты в монографии (3)) полное метрическое пространство  $Y$ , обладающее следующими свойствами:

1. Каждые две точки этого пространства  $y_1$  и  $y_2$  могут быть соединены кривой \*\*  $L(y_1, y_2)$ , все точки которой также принадлежат  $Y$  и длина которой равна  $\rho(y_1, y_2)$  (существует кратчайшая).

2. Из  $y \in L(y_1, y_2)$  и  $y_0 \in Y$  следует

$$\rho(y_0, y) - \rho(y_0, y_1) \leq \frac{\rho(y, y_1)}{\rho(y_2, y_1)} [\rho(y_2, y_0) - \rho(y_1, y_0)],$$

т. е. метрика  $\rho(y_1, y_2)$  выпукла \*\*\*.

\* Если наименьший корень  $x_1$  уравнения (2) кратный (т. е.  $x_1$  есть точка минимума функции  $F(x) - x$ ), то при определении  $M(0, F)$  мы считаем его за два равных корня. В этом случае, очевидно,  $M(0, F)$  пусто.

\*\* Мы понимаем здесь термины «кривая» и «длина кривой» также в смысле А. Д. Александрова (3).

\*\*\* Мы даем иное определение выпуклости метрики, чем в (6).

Легко видеть, что  $B$ -пространства являются частным случаем  $A$ -пространств.

**Теорема 2.** Если  $Y$  есть  $A$ -пространство, то  $\tilde{F}(x)$  — строгая мажоранта оператора  $\Omega(y)$ .

В случаях, когда  $f(x)$  отлична от постоянной,  $\tilde{F}(x)$  является строгой мажорантой оператора  $\Omega(y)$ ,  $M(0, \tilde{F})$  не пусто и  $b < R$ , оценки, получаемые для решения уравнения (1) и для области единственности, не могут быть получены с помощью принципа Банаха (это видно, например, из того, что  $M(0, \tilde{F})$  содержит точки, где  $f(x) > 1$ ).

В заключение заметим, что теоремы 1 и 2 краткости ради сформулированы здесь в несколько ослабленной редакции.

Ленинградский электротехнический институт  
им. В. И. Ульянова (Ленина)

Поступило  
23 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. В. Канторович, Б. З. Вулих, А. Г. Пинскер, Функциональный анализ в полупорядоченных пространствах, М.—Л., 1950. <sup>2</sup> Л. В. Канторович, Г. П. Акилов, Функциональный анализ в нормированных пространствах, М., 1959. <sup>3</sup> А. Д. Александров, Внутренняя геометрия выпуклых поверхностей, М.—Л., 1948.

Б. ЛЕВШЕНКО

## О БЕСКОНЕЧНОМЕРНЫХ ПРОСТРАНСТВАХ

(Представлено академиком П. С. Александровым 18 II 1961)

Первая часть заметки посвящена обобщению теоремы Гуревича об отображениях, понижающих размерность (см. (1), стр. 127), на слабобесконечномерные пространства \*. Во второй части заметки два примера. Первый обобщает пример компакта, построенного Ю. М. Смирновым (2), не распадающегося в сумму счетного числа замкнутых конечномерных множеств, но обладающего трансфинитной размерностью и, значит, распадающегося в сумму счетного числа нульмерных множеств. Второй показывает, что даже для компактов теорема суммы не верна уже при двух слагаемых. Попутно доказывается, что для компактов  $Q^\alpha$  Ю. М. Смирнова (2) малая \*\* трансфинитная размерность принимает сколь угодно большие значения.

1. Назовем пространство  $R$  слабо-бесконечномерным в смысле П. С. Александрова и будем в этом случае писать  $\text{Dim } R < \aleph$ , если для любой счетной системы пар замкнутых множеств  $A_i, B_i$  таких, что  $A_i \cap B_i = \emptyset$  при всех  $i$ , существуют замкнутые перегородки \*\*\*  $C_i$  между  $A_i$  и  $B_i$  с пустым пересечением:  $\cap C_i = \emptyset$ .

Теорема 1. Если бикомпакт  $X$  является суммой замкнутых множеств  $\Phi_\alpha$  размерности  $\text{Dim } \Phi_\alpha < \aleph$  и таких, что для каждой окрестности  $O\Phi_\alpha$  любого множества  $\Phi_\alpha$  найдется меньшая окрестность  $U\Phi_\alpha$  с границей  $|U\Phi_\alpha|$  размерности  $\text{Dim } |U\Phi_\alpha| < \aleph$ , то и  $\text{Dim } X < \aleph$ .

Теорема 2. Если бикомпакт  $X$  отображается в бикомпакт  $Y$ , обладающий малой трансфинитной размерностью, так, что  $\text{Dim } f^{-1}y < \aleph$  для каждой точки  $y \in Y$ , то  $\text{Dim } X < \aleph$ .

Следствие. Всякий бикомпакт, обладающий малой трансфинитной размерностью, слабо-бесконечномерен.

Эти основные результаты допускают дальнейшие обобщения. Предварительно назовем пространство  $R$  слабо-бесконечномерным в смысле Ю. М. Смирнова и будем писать в этом случае  $\text{dim } R < \aleph$ , если в предыдущем определении потребуем, чтобы нашлись перегородки  $C_i$  с пустым конечным пересечением:  $\bigcap_{i \leq n} C_i = \emptyset$ , где  $n$  зависит от системы пар  $\{A_i, B_i\}$ .

Теорема 1'. Если сильно-паракомпактное \*\*\*\* пространство  $X$  является суммой замкнутых множеств  $\Phi_\alpha$  размерности  $\text{dim } \Phi_\alpha < \aleph$  и та-

Пространства всюду предполагаются регулярными, а отображения — непрерывными.

Таким образом, существуют компакты сколь угодно большой трансфинитной размерности — факт, считавшийся известным, но не обнаруженный в литературе. Ю. М. Смирнов доказал (2), что для введенной им большой трансфинитной размерности  $\text{Ind } Q^\alpha = \alpha$ . Равенство  $\text{ind } R = \text{Ind } R$  пока не доказано даже для компактов.

\*\*\* Перегородкой во множестве  $S$  между множествами  $A$  и  $B$  называется всякое такое множество  $C$ , что  $S \setminus C = G \cup H$ , где  $G$  и  $H$  — непересекающиеся открытые в  $S$  множества такие, что  $A \cap S \subseteq G$  и  $B \cap S \subseteq H$ .

\*\*\*\* Пространство сильно-паракомпактно, если во всякое его открытое покрытие можно вписать звездно-конечное покрытие (3), т. е. такое, что каждый его элемент пересекается лишь с конечным числом других элементов. Всякое пространство со счетной базой и даже всякое финально-компактное (Тинделефово) пространство — сильно-паракомпактно.



ких, что для каждой окрестности  $O\Phi_x$  любого множества  $\Phi_x$  найдется меньшая окрестность  $U\Phi_x$  с границей  $|U\Phi_x|$  размерности  $\text{Dim } U\Phi_x < \aleph$ , то и  $\text{Dim } X < \aleph$ .

**Теорема 2'.** Если  $f$  — замкнутое непрерывное отображение сильно-паракомпактного пространства  $X$  в пространство  $Y$ , представимое в виде суммы счетного числа подпространств, имеющих трансфинитную размерность, так что  $\dim f^{-1}(y) < \aleph$  для каждой точки  $y \in Y$ , то  $\text{Dim } X < \aleph$ .

**Следствие.** Всякое сильно-паракомпактное пространство, обладающее малой трансфинитной размерностью, слабо-бесконечномерно.

**Доказательство теоремы 1'.** Пусть  $\{A^i, B^i; A_*^i, B_*^i\}$  — счетная система пар таких, что  $A^i \cap B^i = A_*^i \cap B_*^i = \emptyset$ . Так как  $\dim \Phi_\alpha < \aleph$ , то в  $\Phi_x$  существуют перегородки  $C_\alpha^i$  между  $A^i$  и  $B^i$  такие, что  $\bigcap_{i \in n(\alpha)} C_\alpha^i = \emptyset$ . Так как  $X$  нормально\*, то существуют окрестности  $U\Phi_x$  и лежащие в  $|U\Phi_x|$  перегородки  $\bar{C}_x^i$  между  $A^i$  и  $B^i$  такие, что  $\text{Dim } |U\Phi_x| < \aleph$  и  $\bigcap_{i \in n(x)} \bar{C}_x^i = \emptyset$ . В покрытие  $\{U\Phi_x\}$  впишем звездно-конечное покрытие  $\omega$ .

Оно распадается на подсистемы  $\omega_\lambda$  так, что каждая из них счетна, а тела  $R_\lambda = \bar{\omega}_\lambda$  — открыто-замкнуты и попарно не пересекаются<sup>(3)</sup>. Пусть  $\omega_\lambda = \{U_{\lambda j}\}$  и  $\alpha(\lambda j)$  таково, что  $U_{\lambda j} \subseteq U\Phi_{\alpha(\lambda j)}$ . Пусть  $V_{\lambda j} = R_\lambda \cap \Phi U_{\alpha(\lambda j)}$ , а  $C_{\lambda j}^i = R_\lambda \cap C_{\alpha(\lambda j)}^i$ ,  $i \leq n(\alpha) = n(\lambda j)$ . Проведем доказательство внутри некоторого куска  $R = R_\lambda$ , откинув индекс  $\lambda$ . Пусть в  $S_m = \bigcup_{i \leq m} |V_i|$  построены перегородки  $D_m^i$ , где  $i \leq n(m)$ , между  $A^i$  и  $B^i$  такие, что  $\bigcap_{i \leq n(m)} D_m^i \subseteq \bigcup_{i \leq m-1} |S_i|$  и пусть  $S_m = D_m^i \cup G_m^i \cup H_m^i$ , где  $G_m^i$  и  $H_m^i$  — непесекающиеся открытые в  $S_m$  окрестности множеств  $A^i \cap S_m$  и  $B^i \cap S_m$ .

Аналогично,  $|V_{m+1}| \setminus \bar{C}_{m+1}^i = G_{m+1}^i \cup H_{m+1}^i$ , где  $G_{m+1}^i \cap H_{m+1}^i = \emptyset$ ,  $A^i \cap |V_{m+1}| \subseteq G_{m+1}^i$  и  $B^i \cap |V_{m+1}| \subseteq H_{m+1}^i$ . Перегородки  $D_{m+1}^i$  в  $S_{m+1}$  при  $i \leq n(m)$  получим так:

$$D_{m+1}^i = D_m^i \cup (S_{m+1} \cap \bar{C}_{m+1}^i \setminus S_m) \cup (|S_m| \cap |V_{m+1}| \setminus (G_{m+1}^i \cup H_{m+1}^i)),$$

где  $G_{m+1}^i = S_{m+1} \setminus (S_m \setminus G_m^i) \setminus (|V_{m+1}| \setminus G_{m+1}^i)$ ,  $H_{m+1}^i = S_{m+1} \setminus (S_m \setminus H_m^i) \setminus (|V_{m+1}| \setminus H_{m+1}^i)$ . При  $n(m) < i \leq n(m+1)$  перегородки  $D_{m+1}^i$  — произвольные замкнутые перегородки в  $S_{m+1}$  между  $A^i$  и  $B^i$  такие, что  $D_{m+1}^i \cap |V_{m+1}| = \bar{C}_{m+1}^i$ . Сумма  $D^i = \bigcup_m D_m^i$  является перегородкой в куске  $R = R_\lambda$  между  $A^i$  и  $B^i$  и  $\bigcap_i D^i \subseteq \bigcup_m |S_m| \subseteq \bigcup_j |V_j|$ . Так как  $\text{Dim } V_j < \aleph$ ,

то<sup>(4)</sup>  $\text{Dim } \bigcap_i D^i < \aleph$ , и, значит, в  $\bigcap_i D^i$  существуют перегородки  $C_*$  между  $A_*^i$  и  $B_*^i$  такие, что  $\bigcap_i C_*^i = \emptyset$ . Тогда в  $R_\lambda = R$  существуют перегородки  $\bar{D}_*^i$  между  $A_*^i$  и  $B_*^i$  такие, что  $D_*^i \cap \bigcap_i D^i = C_*^i$ . Значит,  $\bigcap_i \bar{D}_*^i \cap \bigcap_i D^i = \emptyset$

и пары  $(A^i, B^i)$ ,  $(A_*^i, B_*^i)$  разбиты в куске  $R_\lambda$  как надо. Теорема доказана.

**Доказательство теоремы 2'.** Пусть  $X_i = f^{-1}Y_i$  и  $\text{ind } Y_i \leq \alpha_i$ . Имеем:  $X_i = \bigcup_{y \in Y_i} f^{-1}y$ , где  $\dim f^{-1}y < \aleph$ , и (в силу замкнутости отображения) в любую окрестность  $O f^{-1}y$  каждого множества  $f^{-1}y$  можно вложить окрестность  $U \subseteq U f^{-1}y$ , у которой  $\text{ind } j U \leq \alpha_i$ . С помощью индукции и теоремы 1' получим, что  $\text{Dim } X_i < \aleph$ . Но тогда<sup>(4)</sup> и  $\text{Dim } X < \aleph$ . Теорема доказана.

\* В силу нормальности регулярного сильно-паракомпактного пространства  $X$ , см<sup>(3)</sup>.

Теоремы 1 и 2 вытекают из теорем 1' и 2' потому, что  $\dim R = \text{Dim } R$  для бикомпактов (4).

**С л е д с т в и е.** Тихоновское произведение слабо-бесконечномерного бикompакта на пространство, являющееся суммой счетного числа замкнутых множеств, обладающих малой трансфинитной размерностью, слабо-бесконечномерно в смысле Александра.

**П. Теорема 3.** Существуют компакты любой счетной малой трансфинитной размерности.

Это компакты  $Q^\beta$  Ю. М. Смирнова (2), определяемые так: через  $Q^n$  обозначаем  $n$ -мерный куб; при предельном индексе  $\beta$  компакт  $Q^\beta$  — компактификация Александра дискретной суммы  $\bigcup_{\alpha < \beta} Q^\alpha$ ; при изолированном

индексе  $\beta$  полагаем  $Q^\beta = Q^{\beta-1} \times Q^1$ . Доказательство ведется по индукции со сложным индуктивным предположением, с привлечением теоремы суммы для конечного числа пространств, имеющих трансфинитную размерность.

**Теорема 3'.** Существуют компакты любой счетной малой трансфинитной размерности  $\alpha$ , не представимые в виде суммы счетного числа подкомпактов меньшей размерности.

**Доказательство.** Пусть  $I^n$  — куб гильбертова параллелепипеда  $I^\omega$ , у точек которого все координаты  $y_i = 0$  при  $i > n$ . Пусть  $\Phi_1$  — компакт, гомеоморфный  $Q^2$ , лежащий в  $I^\omega \times I^1$ . Далее по индукции строим компакты  $\Phi_i$ , обладающие следующими свойствами: а)  $\Phi_i \subseteq I^\omega \times I_i$  и  $\text{ind } \Phi_i = \alpha$ ; б)  $\Phi_i \subseteq \Phi_{i+1}$ ,  $\Phi_i$  нигде не плотно в  $\Phi_{i+1}$ ; в) если  $(x; y_1, \dots, y_i, 0, 0, \dots) \in \Phi_i$ , то  $(x, y_1, \dots, y_i, 0, y_{i+2}, 0, \dots) \notin \Phi_{i+2}$  при  $y_{i+2} > 0$ , где  $x \in I^\omega$ ,  $(y_1, y_2, \dots, y_i, 0, \dots) \in I_i^i$ , а  $(y_1, \dots, y_i, 0, y_{i+2}, 0, \dots) \in I^{i+2}$ . Если построены компакты  $\Phi_1, \dots, \Phi_n$ , то компакт  $\Phi_{n+1}$  строится следующим образом. Для чисел  $\varepsilon_i = 1/3^{i(n+1)}$  возьмем конечные  $\varepsilon_i$ -сети  $x_{i1}^i, \dots, x_{N(i)}^i$  компакта  $\Phi_n$  такие, что  $x_j^i \in \Phi_n$ ,  $\rho(x_j^i, \Phi_{n-1}) > \varepsilon_i/2$  и  $\rho(x_{i1}^i, x_{i2}^i) > \varepsilon_i$ . В гиперплоскости  $I^\omega \times I^n \times \varepsilon_i$ , лежащей в  $I^\omega \times I^{n+1}$ , рассмотрим шары  $U_j^i$  радиуса  $\varepsilon_i/3$  с центрами в точках  $x_j^i$  ( $j \leq N(i)$ ,  $i = 1, 2, \dots$ ) и в шаре  $U_j^i$  возьмем компакт  $\Phi_{n+1}^{ij}$ , гомеоморфный  $Q^2$  и такой, что  $\Phi_{n+1}^{ij} \subseteq (I^\omega \times I^n \times \varepsilon_i) \setminus (I^\omega \times I^{n-1} \times O \times \varepsilon_i)$ . По построению  $\Phi_{n-1} = \{\bigcup_{i,j} \Phi_{n+1}^{ij}\}$ . Пусть  $E = \bigcup \Phi_n$ . 1)  $\text{ind } E = \alpha$ ; 2)  $E$  семикомпактно\*; 3) каждое открытое в  $E$  множество имеет размерность  $\alpha$ . По теореме Е. Г. Склärenко (5), в силу 2), существует компакт  $F^\alpha$ , являющийся расширением множества  $E$ , такой, что  $\text{ind}(F^\alpha \setminus E) = 0$ . Несколько изменяя построение Е. Г. Склärenко, в силу сделанных нами предосторожностей, можно добиться того, что  $\text{ind } F^\alpha = \alpha$ . Так как никакой компакт  $H$  из  $F^\alpha$  размерности  $< \alpha$  нигде не плотен в  $F^\alpha$  (в силу 3)), то  $F^\alpha$  не является суммой счетного числа подкомпактов размерности  $< \alpha$ .

**С л е д с т в и е.** Существуют пространства со счетной базой, являющиеся суммой счетного числа нульмерных множеств, но не являющиеся суммой счетного числа замкнутых множеств, имеющих трансфинитную размерность.

Примером такого множества является универсальное пространство Нагата (6).

**П р и м е р.** Построим компакт, являющийся суммой двух подкомпактов меньшей трансфинитной размерности, чем он сам. Это компакт  $Q^{\omega_0+1}$ . По предыдущему и по теореме 5 из (2) имеем:  $\text{ind } Q^{\omega_0+1} = \text{Ind } Q^{\omega_0+1} =$

\* Имеется база открытых множеств с компактными границами.

$= \omega_0 + 1$ . Пусть  $* I_n = \bigcup_{i=0}^{2^n-1} \left( \frac{2i}{2^{n+1}}, \frac{2i+1}{2^{n+1}} \right)$ ,  $J_n = \bigcup_{i=0}^{2^n-1} \left( \frac{2i+1}{2^{n+1}}, \frac{2i+2}{2^{n+1}} \right)$ ,

$A = \bigcup_n (Q^n \times I_n)$  и  $B = \bigcup_n (Q^n \times J_n)$ . Легко видеть, что:  $\text{ind } A \geq \omega_0$ ;

$A$  и  $B$  гомеоморфны;  $A \cup B = Q^{\omega_0+1}$ . Покажем, что  $\text{Ind } A \leq \omega_0$ . Пусть  $\Phi$  замкнуто в  $A$ , а  $U$  — его окрестность и  $\Phi' = \Phi \cap (\xi \times Q^1)$ . Существует в  $Q^{\omega_0+1}$  такая окрестность  $V \times G$  множества  $\Phi'$ , что  $V \subseteq Q^{\omega_0}$  и  $|V| = \phi$ , а  $G$  — сумма конечного числа интервалов  $(a_i, b_i)$  таких, что  $Q^{\omega_0} \times a_i \subseteq \subseteq B \setminus A \cup (\xi \times Q^1) = \dot{B}$  и  $Q^{\omega_0} \times b_i \subseteq \dot{B}$  и, кроме того,  $[A \cap (V \times G)] \subseteq U$ .

Так как  $\Phi \setminus (V \times G) \subseteq \bigcup_{i=1}^N Q^i$ , то существует окрестность  $W \subseteq U$  множества  $\Phi \setminus (V \times G)$  с конечномерной границей. Тогда  $\Phi \subseteq W \cup (V \times G) \subseteq \subseteq [W \cup (V \times G)] \subseteq U$  и  $W \cup (V \times G)$  имеет конечномерную границу, что и требовалось доказать.

Выражаю сердечную благодарность Ю. М. Смирнову за помощь и поддержку, которую он оказал мне в моей работе.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
31 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Гуревич, Г. Воллмен, Теория размерности, М., 1948. <sup>2</sup> Ю. М. Смирнов, Изв. АН СССР, сер. матем., 23, 185 (1959). <sup>3</sup> Ю. М. Смирнов, Изв. АН СССР, сер. матем., 20, 253 (1956). <sup>4</sup> Б. Т. Левченко, Вестн. Моск. ун-ва, № 5, 219 (1959). <sup>5</sup> Е. Г. Скляренок, ДАН, 120, № 6, 1200 (1958). <sup>6</sup> J. Nagata, Fund. Math., 28, 1 (1960).



Г. С. ЛИТВИНЧУК

# ОБ ОДНОЙ ЗАДАЧЕ, ОБОБЩАЮЩЕЙ КРАЕВУЮ ЗАДАЧУ КАРЛЕМАНА

(Представлено академиком П. Я. Кочиной 3 III 1961)

§ 1. Пусть  $L$  — простая замкнутая кривая Ляпунова, делящая плоскость на две области: внутреннюю  $D^+$ , содержащую начало координат, и внешнюю  $D^-$ , содержащую бесконечно удаленную точку. Рассмотрим следующую краевую задачу.

Найти кусочно-аналитическую функцию  $\Phi(z)$  по краевому условию

$$a(t) \Phi^+(t) + b(t) \Phi^+[\alpha(t)] + c(t) \Phi^-(t) + d(t) \Phi^-[\alpha(t)] = h(t) \quad \text{на } L, \quad (1)$$

где функция  $\alpha(t)$  взаимно-однозначно преобразует контур  $L$  в себя с изменением направления обхода на нем на противоположное и имеет производную  $\alpha'(t)$ , отличную от нуля в точках  $L$  и удовлетворяющую на  $L$  условию Гельдера ( $\alpha'(t) \in H$ ). Предполагается также, что на  $L$  выполнено условие

$$\alpha[\alpha(t)] = t. \quad (2)$$

Коэффициенты  $a(t), b(t), c(t), d(t) \in H$ , не обращаются в нуль в точках  $L$  и удовлетворяют на  $L$  условиям

$$a(t) a[\alpha(t)] = b(t) b[\alpha(t)], \quad c(t) c[\alpha(t)] = d(t) d[\alpha(t)]; \quad (3)$$

функция  $h(t) \in H$ .

Отметим, что преобразование  $\alpha(t)$  необходимо имеет на  $L$  две неподвижные точки  $t_1$  и  $t_2$ .

Задачу (1) можно рассматривать как обобщение известной краевой задачи определения функции  $\Phi(z)$ , аналитической внутри области  $D^+$ , по граничному условию на контуре  $L$

$$\Phi^+[\alpha(t)] = G(t) \Phi^+(t) + g(t), \quad (4)$$

причем, в силу предположения (2), на  $L$  должно быть

$$G(t) G[\alpha(t)] = 1, \quad g(t) + G(t) g[\alpha(t)] = 0. \quad (5)$$

Краевая задача (4) для ограниченной области  $D^+$  при условии (2) была поставлена Карлеманом <sup>(1)\*</sup> и решена в работах Д. А. Квеселава <sup>(2, 3)</sup>. Метод, развитый Д. А. Квеселава, можно применить и для изучения задачи Карлемана для бесконечной области  $D^-$ ; особенности, отличающие внешнюю задачу Карлемана от внутренней, примерно такие же, которые отличают внешнюю задачу Дирихле от внутренней <sup>(4)</sup>.

Краевая задача (1) при условиях (2) и (3) сводится к равносильной ей паре краевых задач Карлемана для отыскания функций  $\Phi^+(z)$  и  $\Phi^-(z)$

\* Карлеман рассматривал только однородную ( $g(t) \equiv 0$ ) задачу (4).

аналитических соответственно в областях  $D^+$  и  $D^-$ ;

$$\Phi^+ [\alpha(t)] = G_+(t) \Phi^+(t) + g_+(t) \quad \text{на } L; \quad (6)$$

$$\Phi^- [\alpha(t)] = G_-(t) \Phi^-(t) + g_-(t) \quad \text{на } L, \quad (7)$$

где

$$G_+(t) = -\frac{a(t)}{b(t)}, \quad G_-(t) = -\frac{c(t)}{d(t)},$$

$$g_+(t) = \frac{c[\alpha(t)]h(t) - d(t)h[\alpha(t)]}{c[\alpha(t)]b(t) - a[\alpha(t)]d(t)}, \quad g_-(t) = \frac{a[\alpha(t)]h(t) - b(t)h[\alpha(t)]}{a[\alpha(t)]d(t) - b(t)c[\alpha(t)]}.$$

Условия (3) обеспечивают выполнение необходимых условий разрешимости (5) задач (6) и (7) при произвольной функции  $h(t) \in H$ .

Обозначим  $\kappa^+ = \text{Ind } G_+(t)$ ,  $\kappa^- = \text{Ind } G_-(t)$ .

**Теорема 1.** Однородная задача (1) имеет  $k^+ + k^-$  линейно независимых решений, где

$$k^+ = \frac{1}{2} (1 - \text{sign } \kappa^+) \left( -\frac{\kappa^+}{2} + \frac{1 + \lambda_+}{2} \right), \quad (8)$$

$$k^- = \frac{1}{2} (1 + \text{sign } \kappa^-) \left( \frac{\kappa^-}{2} - \frac{1 - \lambda_-}{2} \right);$$

$$\text{sign } \kappa^+ = 1, \quad \text{если } \kappa^+ > 0; \quad \text{sign } \kappa^+ = -1, \quad \text{если } \kappa^+ \leq 0;$$

$$\text{sign } \kappa^- = 1, \quad \text{если } \kappa^- \geq 0; \quad \text{sign } \kappa^- = -1, \quad \text{если } \kappa^- < 0;$$

$\lambda_+$  и  $\lambda_-$  — значения, принимаемые в обеих неподвижных точках  $\alpha(t)$  соответственно коэффициентами  $G_+(t)$  и  $G_-(t)$ , если индексы этих коэффициентов  $\kappa^+$  и  $\kappa^-$  — четные числа. Если индекс  $\kappa^+$  или  $\kappa^-$  — нечетное число, то в формулах (8) условно принимаем соответствующие числа  $\lambda_+$  или  $\lambda_-$  равными нулю. Общее решение  $\{\Phi^+(z), \Phi^-(z)\}$  однородной задачи (1) дается формулами

$$\Phi^\pm(z) = X^\pm(z) \left[ P_{k^\pm}^\pm(z) + \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\Phi_\mp(\tau)}{\tau - z} d\tau \right], \quad (9)$$

где  $P_{k^+}^+(z) = \sum_{k=0}^{k^+} \frac{c_k}{z^k}$  и  $P_{k^-}^-(z) = \sum_{k=0}^{k^-} d_k z^k$  — рациональные функции с произвольными коэффициентами с полюсами соответственно в точках  $z = 0$  и  $z = \infty$  порядков не выше  $k^+$  и  $k^-$ ;  $\Phi^\pm(t)$  — решения интегральных уравнений Фредгольма

$$\begin{aligned} K_\pm \Phi &= \Phi_\pm(t) \pm \frac{1}{2\pi i} \int_L \left[ \frac{1}{\tau - t} - \frac{\alpha'(\tau)}{\alpha(\tau) - \alpha(t)} \right] \Phi_\mp(\tau) d\tau = \\ &= \pm [\tilde{\lambda}_\pm P_{k^\pm}^\pm[\alpha(t)] - P_{k^\pm}^\pm(t)]. \end{aligned}$$

**Канонические функции**  $(^3)$   $X^\pm(z)$  определяются формулами  $X^\pm(z) = z^{-\kappa^\pm/2} \exp \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\xi_\mp(\tau)}{\tau - z} d\tau$ ;  $\xi_\pm(t)$  — решения интегральных уравнений  $K_\pm \xi =$

$= -\ln G_\pm^*(t)$ ;  $G_\pm^*(t) = \tilde{\lambda}_\pm \left[ \frac{\alpha(t)}{t} \right]^{\kappa^\pm/2} G_\pm(t)$ , если  $\kappa^+$  и  $\kappa^-$  — четные числа, и  $X^\pm(z) = (z - t_1) z^{-(\kappa^\pm + 1)/2} \exp \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\eta_\mp(\tau)}{\tau - z} d\tau$ ;  $\eta_\pm(t)$  — решения уравнений

$K_\pm \eta = -\ln G_\pm^{**}(t)$ ;  $G_\pm^{**}(t) = \frac{t - t_1}{\alpha(t) - t_1} \left[ \frac{\alpha(t)}{t} \right]^{(\kappa^\pm + 1)/2} G_\pm(t)$ , если  $\kappa^+$  и  $\kappa^-$  — нечетные числа;  $G_\pm(t_1) = -1$ ;  $\tilde{\lambda}_\pm = \lambda_\pm$ , если  $\kappa^\pm$  — четные числа;  $\tilde{\lambda}_\pm = 1$ , если  $\kappa^\pm$  — нечетные числа.

**С л е д с т в и е.** Однородная задача (1) неразрешима ( $k^+ = k^- = 0$  в следующих случаях: 1)  $\kappa^+ > 0, \kappa^- < 0$ ; 2)  $\kappa^+ > 0, \kappa^- = 0, \lambda_- = -1$ ; 3)  $\kappa^+ = 0, \kappa^- < 0, \lambda_+ = -1$ ; 4)  $\kappa^+ = \kappa^- = 0, \lambda_+ = \lambda_- = -1$ ).

**Т е о р е м а 2.** Неоднородная краевая задача (1) безусловно разрешима если  $\kappa^+ \leq 0, \kappa^- \geq 0$ . Общее решение задачи дается формулами (9), где функции  $P_{k\pm}^\pm(z)$  и  $X^\pm(z)$  имеют тот же смысл, что и в теореме 1, а функции  $\varphi_+(t)$  и  $\varphi_-(t)$  являются решениями интегральных уравнений Фредгольма

$$\begin{aligned} K_+ \varphi &= \tilde{\lambda}_+ P_{k+}^{+1}[\alpha(t)] - P_{k+}^+(t) + \frac{c(t)h[\alpha(t)] - d[\alpha(t)]h(t)}{c(t)b[\alpha(t)] - a(t)d[\alpha(t)]} \frac{1}{X^+(t)}, \\ K_- \varphi &= P_{k-}^-(t) - \tilde{\lambda}_- P_{k-}^-[\alpha(t)] + \frac{b[\alpha(t)]h(t) - a(t)h[\alpha(t)]}{a(t)d[\alpha(t)] - b[\alpha(t)]c(t)} \frac{1}{X^-(t)}. \end{aligned}$$

Если  $\kappa^+ > 0, \kappa^- \geq 0$ , то  $P_{k+}^-(z) \equiv \frac{1}{2}(1 + \tilde{\lambda}_+)A$ , где  $A = -\frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\varphi_+(t)}{t} dt$ ,

и для разрешимости задачи при  $\tilde{\lambda}_+ = 1$  должны выполняться условия

$$\int_L t^{-k} \varphi_+(t) dt = 0, \quad k = 2, 3, \dots, \kappa_1^+ *, \quad (10)$$

к которым при  $\tilde{\lambda}_+ = -1$  добавляется еще условие

$$\int_L \frac{\varphi_+(t)}{t} dt = 0. \quad (10')$$

Если  $\kappa^+ \leq 0, \kappa^- < 0$ , то  $P_{k-}^+(z) \equiv 0$ , и требуется выполнение условий разрешимости

$$\int_L t^{k-1} \varphi_-(t) dt = 0, \quad k = 1, 2, \dots, -\kappa_1^-, \quad (11)$$

к которым при  $\tilde{\lambda}_- = -1$  добавляется условие

$$\int_L \left\{ \frac{b[\alpha(t)]h(t) - a(t)h[\alpha(t)]}{a(t)d[\alpha(t)] - b[\alpha(t)]c(t)} \right\} \frac{\psi(t)}{X^-(t)} dt = 0, \quad (12)$$

где  $\psi(t)$  — нетривиальное решение уравнения  $K_- \psi = 0$ , союзного с уравнением  $K_- \varphi = 0$ .

Если  $\kappa^+ > 0, \kappa^- < 0$ , то  $P_{k+}^-(z) \equiv \frac{1}{2}(1 + \tilde{\lambda}_+)A$ ,  $P_{k-}^+(z) \equiv 0$ , и должны быть выполнены условия (10), (10'), (11), (12) в случае  $\tilde{\lambda}_+ = \tilde{\lambda}_- = -1$ , условия (10), (10'), (11) или условия (10), (11), (12), если соответственно  $\tilde{\lambda}_+ = -\tilde{\lambda}_- = -1$  или  $\tilde{\lambda}_+ = -\tilde{\lambda}_- = 1$ , и условия (10), (11) в остальных случаях. Указанные условия разрешимости являются необходимыми и достаточными.

Отметим, что неоднородная задача (1) безусловно разрешима и имеет единственное решение, если: 1)  $\kappa^+ = \kappa^- = 0, \lambda_+ = \lambda_- = -1$ ; 2)  $\kappa^+ = 0, \kappa^- = -1, \lambda_+ = -1$ ; 3)  $\kappa^+ = 0, \kappa^- = -2, \lambda_+ = -\lambda_- = -1$ ; 4)  $\kappa^+ = 1, \kappa^- = 0, \lambda_- = -1$ ; 5)  $\kappa^+ = -\kappa^- = 1$ ; 6)  $\kappa^+ = 1, \kappa^- = -2, \lambda_- = 1$ ; 7)  $\kappa^+ = 2, \kappa^- = 0, \lambda_+ = -\lambda_- = 1$ ; 8)  $\kappa^+ = 2, \kappa^- = -1, \lambda_+ = 1$ ; 9)  $\kappa^+ = -\kappa^- = 2, \lambda_+ = \lambda_- = 1$ .

Теоремы 1 и 2 показывают, что в случае противоположных по знаку индексов  $\kappa^+$  и  $\kappa^-$  для краевой задачи (1) справедливо утверждение типа теоремы Нетера: из нетривиальной разрешимости однородной задачи (1)

\* Через  $\kappa_1^\pm$  нами обозначено  $\kappa^\pm/2$ , если  $\kappa^\pm$  — четные числа, и  $(\kappa^\pm + 1)/2$ , если  $\kappa^\pm$  — нечетные числа.



следует безусловная разрешимость соответствующей неоднородной задачи; если же однородная задача имеет только тривиальное решение, то соответствующая неоднородная задача, вообще говоря, неразрешима, кроме разве что для значений  $(\kappa^+, \kappa^-)$ :  $(1, -1)$ ,  $(2, -2)$ ,  $(1, -2)$ ,  $(2, -1)$ . Если же индексы  $\kappa^+$  и  $\kappa^-$  имеют один и тот же знак, то для исследуемой краевой задачи выполняется утверждение типа альтернативы Фредгольма: если нетривиально разрешима однородная задача, то соответствующая неоднородная задача, вообще говоря, неразрешима.

## § 2. Рассмотрим интегро-функциональное уравнение

$$A(t)\varphi(t) + B(t)\varphi[\alpha(t)] + \frac{C(t)}{\pi i} \int_L \frac{\varphi(\tau)}{\tau - i} d\tau + \frac{D(t)}{\pi i} \int_L \frac{\varphi(\tau)}{\tau - \alpha(t)} d\tau = H(t). \quad (13)$$

Будем полагать выполненными условия

$$\begin{aligned} A^2(t) - C^2(t) &\neq 0, \quad B^2(t) - D^2(t) \neq 0, \\ A(t)A[\alpha(t)] + C(t)C[\alpha(t)] &= B(t)B[\alpha(t)] + D(t)D[\alpha(t)], \\ A(t)C[\alpha(t)] + C(t)A[\alpha(t)] &= B(t)D[\alpha(t)] + D(t)B[\alpha(t)]. \end{aligned} \quad (14)$$

Случай, когда в уравнении (13)  $B(t) = C(t) \equiv 0$ , рассмотрен в заметке автора <sup>(5)</sup>.

Если предположения (14) выполнены, то уравнение (13) обычным способом продолжения в комплексную область с помощью интеграла типа Коши (см. например, <sup>(6)</sup>) сводится к краевой задаче (1) с условиями (3). Решение этой последней задачи, в силу его представимости интегралом типа Коши, должно обращаться в нуль в точке  $z = \infty$ . В связи с этим однородное уравнение (13) будет иметь на одно линейно независимое решение меньше того количества решений, которое указывается теоремой 1, если  $\kappa^- \neq 0$ , а неоднородное уравнение (13) при  $\kappa^- < 0$  разрешимо, если кроме условий, указанных в формулировке теоремы 2, выполнено еще условие

$$\int_L t^{-\kappa_1^{-1}-1} \varphi_-(t) dt = 0.$$

Сравнивая числа линейно независимых решений однородного уравнения (13) и союзного с ним однородного уравнения, приходим к следующему основному результату.

**Теорема 3.** Индекс  $I$  интегро-функционального уравнения (13) выражается формулой

$$I = \frac{\kappa^- - \kappa^+}{2} + \frac{\lambda_- + \lambda_+}{2}.$$

Из теоремы 3 следует

**Теорема 4.** Индекс интегро-функционального уравнения (13) равен нулю в одном из следующих случаев: 1)  $\kappa^+ = \kappa^-$ , причем  $\lambda_+ = -\lambda_- = \pm 1$ , или  $\kappa^+$  и  $\kappa^-$  — нечетные числа ( $\lambda_+ = \lambda_- = 0$ ); 2)  $\kappa^+ - \kappa^- = \pm 2$ ,  $\lambda_+ = \lambda_- = \pm 1$ ; 3)  $\kappa^+ - \kappa^- = \pm 1$ , причем  $\lambda_+ = \pm 1$ ,  $\lambda_- = 0$  или  $\lambda_- = \pm 1$ ,  $\lambda_+ = 0$ .

**Теорема 5.** Интегро-функциональное уравнение (13) нормально разрешимо.

Таким образом, если выполнено любое из условий теоремы 4, то для интегрального уравнения (13) справедливы все три теоремы Фредгольма.

Ростовский-на-Дону  
государственный университет

Поступило  
20 II 1961

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> T. Carleman, Verhändl. des Internat. mathem. Kongr., Zürich, 1, 1932. <sup>2</sup> Д. А. Квеселав, ДАН, 55, № 8, 683 (1947). <sup>3</sup> Д. А. Квеселав, Тр. Матем. инст. АН ГрузССР, 16, 39 (1948). <sup>4</sup> В. И. Смирнов, Курс высшей математики, 4, М., 1951, стр. 623. <sup>5</sup> Г. С. Литвинчук, ДАН, 134, № 6, 1295 (1960). <sup>6</sup> Ф. Д. Гахов, Краевые задачи, М., 1958, стр. 157.

Л. Г. МИХАЙЛОВ

# ОБ ОДНОЙ ГРАНИЧНОЙ ЗАДАЧЕ ЛИНЕЙНОГО СОПРЯЖЕНИЯ

(Представлено академиком И. Н. Векуа 4 III 1961)

1. Пусть  $\Gamma$  состоит из  $m + 1$  простых замкнутых контуров и разграничивает плоскость  $E$  на две части: конечную область  $D^+$  и ее дополнение  $D^-$ . Рассматривается следующая граничная задача: найти функции  $\varphi^+(z)$  и  $\varphi^-(z)$ , аналитические соответственно в  $D^+$  и  $D^-$ , непрерывно продолжимые на  $\Gamma$  и связанные соотношением

$$\varphi^+(t) = a(t)\varphi^-(t) + b(t)\overline{\varphi^-(t)} + c(t), \quad \varphi^-(\infty) = 0. \quad (A)$$

Разъясним термины. Поскольку однородная задача допускает комбинации решений только с вещественными коэффициентами, то в этом смысле будет пониматься и линейная независимость. Линейная краевая задача (или уравнение) называется нормально разрешимой, если конечны  $l$  — число линейно независимых решений однородной задачи и  $p$  — число необходимых и достаточных условий разрешимости неоднородной.

2. Теорема 1. Пусть  $\Gamma$  состоит из гладких контуров;  $a(t)$ ,  $b(t)$ ,  $c(t)$  удовлетворяют условию Гельдера всюду на  $\Gamma$  и  $\kappa = \text{Ind}_\Gamma a(t)$ . Если  $\kappa > 0$ , то однородная задача имеет  $2\kappa$  линейно независимых решений, а неоднородная безусловно разрешима. При  $\kappa = 0$  задача имеет единственное решение, нулевое для однородной. При  $\kappa < 0$  однородная задача имеет только нулевое решение, а для разрешимости неоднородной необходимо и достаточно выполнение  $2|\kappa|$  вещественных или  $|\kappa|$  комплексных условий

$$\int_L t^k R[c(t)] dt = 0, \quad k = 0, 1, \dots, |\kappa| - 1,$$

где  $R$  — некоторый линейный оператор.

Доказательство получается из следующих лемм.

Лемма 1. Если  $a(t) \neq 0$ , то задача (A) нормально разрешима. При  $\kappa \geq 0$   $l \geq 2\kappa$ , а при  $\kappa < 0$   $p \geq 2|\kappa|$ .

Задача (A) приводится к эквивалентному сингулярному интегральному уравнению

$$\alpha_1 \mu + \beta_1 S\mu + \alpha_2 \bar{\mu} + \beta_2 \overline{S\mu} = \gamma, \quad (1)$$

где

$$S\mu = \frac{1}{\pi i} \int_{\Gamma} \frac{\mu(\tau)}{\tau - t} dt,$$

и (1), в свою очередь, сводится к эквивалентной системе сингулярных интегральных уравнений обычного вида (см. (1)).

Лемма 2. Пусть  $l^*$  — число решений сопряженной однородной задачи

$$\psi^*(t) = a^*(t)\psi^-(t) + b^*(t)\overline{\psi^-(t)}, \quad \psi^-(\infty) = 0, \quad (A^*)$$

где

$$a^* = \frac{\bar{a}}{|a|^2 - |b|^2}, \quad b^* = \frac{-\bar{b} \bar{t}^2}{|a|^2 - |b|^2}.$$

Тогда  $p = l$  и, в частности, если  $l^* = 0$ , то  $p = 0$  и задача (A) разрешима.

Лемма 2 получается из работы Н. П. Векуа (2).

**Лемма 3.** Если  $|a(t)| > |b(t)|$ , то при  $\kappa \leq 0$   $l = 0$ , а при  $\kappa > 0$   $l \leq 2\kappa$ .

Лемма 3 доказывается качественным сопоставлением с задачей Римана ( $b(t) \equiv 0$ ) (3, 6).

При условии, что  $a(t)$ ,  $b(t)$  удовлетворяют условию Гельдера с показателем, как угодно близким к единице, лемма 3 и теорема 1 доказаны в работе Б. В. Боярского (10), причем совершенно иным методом.

**Теорема 2.** Пусть  $\Gamma$  состоит из контуров Ляпунова;  $a(t)$  непрерывна;  $b(t)$  измерима и ограничена;  $c(t) \in L_p(\Gamma)$ ,  $p > 1$ .

Если

$$\sup_{t \in \Gamma} \left| \frac{b(t)}{a(t)} \right| < \frac{2}{1 + M_p}, \quad (2)$$

где  $M_p$  — норма оператора  $S$  в  $L_p$ , то справедливы все утверждения теоремы 1.

Доказательство теоремы проводится аналогично методу И. Б. Симоненко (4), при этом считается, что  $\varphi^+(z)$ ,  $\varphi^-(z)$  представимы интегралом Коши.

**Теорема 3.** Пусть  $\Gamma$  состоит из одного гладкого контура;  $a(t) \equiv |b(t)| > 0$ ;  $\kappa = \text{Ind}_\Gamma a(t) + \text{Ind}_\Gamma b(t)$ ;  $\mu = \text{Ind}_\Gamma a(t) - \text{Ind}_\Gamma b(t)$  и  $a(t)$ ,  $b(t)$ ,  $c(t)$  удовлетворяют условию Гельдера.

Тогда:

- 1) если  $\kappa < 0$ ,  $\mu \leq 1$ , то  $l = 0$ ,  $p = |\kappa| + |\mu|$ ;
- 2) если  $\kappa < 0$ ,  $\mu > 1$ , то  $l = \mu - 1$ ,  $p = |\kappa| - 1$ ;
- 3) если  $\kappa \geq 0$ ,  $\mu > 1$ , то  $l = \kappa + \mu$ ,  $p = 0$ ;
- 4) если  $\kappa \geq 0$ ,  $\mu \leq 1$ , то разрешимость определяется из системы  $|\mu| + 1$  уравнений с  $\kappa + 1$  неизвестными.

**Замечание.** Если оба числа  $\kappa$ ,  $\mu$  четны, то исследуется также случай многосвязной области:

- 1)  $\kappa < 0$ ,  $\mu \leq 0$ ,  $l = 0$ ,  $p = |\kappa| + |\mu| + 2m$ ;
- 2)  $\kappa < 0$ ,  $\mu > 2(m - 1)$ ,  $l = \mu - m - 1$ ,  $p = |\kappa| + m + 1$ ;
- 3)  $\kappa > 2(m - 1)$ ,  $\mu > 2(m - 1)$ ,  $l = \kappa + \mu - 2m$ ,  $p = 0$ ;
- 4)  $\kappa > 2(m - 1)$ ,  $\mu \leq 1$ , разрешимость определяется из системы  $|\mu| + m + 1$  уравнений с  $\kappa - m + 1$  неизвестными.

Пусть выполнено условие нормальной разрешимости  $a(t) \neq 0$ . Как видно из теорем 1 и 3, в задаче (A) следует различать случаи:  $a(t) > |b(t)|$ ,  $|a(t)| \equiv |b(t)|$  и  $|a(t)| < |b(t)|$ , которые мы назовем соответственно эллиптическим, параболическим и гиперболическим. Теорема 2 относится к эллиптическому случаю, поскольку всегда  $M_p < 1$  и условие (2) принимает вид усиленной эллиптичности  $|b(t)| < q|a(t)|$ , где  $q < 1$ . Если  $\Gamma$  — окружность и  $c \in L_2(I')$ , то  $M_2 = 1$ , и условие принимает вид чистой эллиптичности. Гиперболический, а также смешанный случаи остаются неизученными. При  $a(t) \equiv 0$  задача (A)

$$\varphi^+(t) = b(t) \overline{\varphi^-(t)} + c(t), \quad (3)$$

вообще говоря, неопределенна. Действительно, если  $D$  — круг, то (3) приводится к виду (см. (5))  $\varphi^+ = b\varphi^- + c$ , и если еще  $b(t) = B^+(t)$ ,  $c(t) = C^+(t)$ , где  $B^+(z)$ ,  $C^+(z)$  — голоморфные функции, то одна из функций  $\varphi^+(z)$ ,  $\varphi^-(z)$  совершенно произвольна. При  $b(t) \equiv 1$ ,  $c(t) \equiv 0$  задача (3) изучалась А. И. Маркушевичем (6): для круга и областей, ограниченных лемнискатами, задача разрешима и носит отмеченный выше неопределенный характер.

Рассмотрим сингулярное интегральное уравнение (1), обобщающее известное характеристическое сингулярное интегральное уравнение. Так как уравнение (1) сводится к задаче (A) и эквивалентно ей, то на него можно перенести все предыдущие результаты. Из теоремы 1 непосредственно получается:



#### Теорема 4. Пусть

$$G(t) = (\bar{\alpha}_1 + \bar{\beta}_1)(\alpha_1 - \beta_1) - (\alpha_2 + \beta_2)(\bar{\alpha}_2 - \bar{\beta}_2),$$

$$\Delta_1(t) = |\alpha_1 + \beta_1|^2 - |\alpha_2 + \beta_2|^2, \quad \Delta_2(t) = |\alpha_1 - \beta_1|^2 - |\alpha_2 - \beta_2|^2.$$

При  $G(t) \neq 0$  уравнение (1) нормально разрешимо. Если выполнено условие  $\Delta_1(t) \Delta_2(t) > 0$  и  $\kappa = \text{Ind}_\Gamma G(t)$ , то для уравнения (1) справедливы все утверждения теоремы 1. К (1) приводится интегральное уравнение плоской теории потенциала

$$p(t) \mu(t) + q(t) \frac{1}{\pi} \int_\Gamma \frac{\cos(\widehat{r, n})}{r} \mu(\tau) ds = f(t).$$

Если  $|p(t)| > |q(t)|$ , то оно имеет единственное решение при любом  $f(t)$ .

3. Следуя И. Н. Векуа (7), рассмотрим обобщенную систему Коши — Римана.

$$\partial_z w + A(z)w + B(z)\bar{w} = 0, \quad (4)$$

где  $z = x + iy$ ;  $\partial_z = 1/2(\partial_x + i\partial_y)$ ;  $A(z)$ ,  $B(z)$  заданы на всей плоскости  $E$  и принадлежат классу  $L_{p,2}(E)$ ,  $p > 2$ , т. е.  $A(z)$ ,  $B(z)$  и  $|z|^{-2}A\left(\frac{1}{z}\right)$ ,  $|z|^2 B\left(\frac{1}{z}\right) \in L_p(E_1)$ ,  $p > 2$ , где  $E_1$  — круг  $|z| \leq 1$ . Функция  $w(z)$  называется регулярным решением уравнения (4), если она непрерывна, имеет обобщенную производную Соболева  $\partial_z w$  и почти всюду удовлетворяет уравнению (4). Поскольку между регулярными решениями  $w(z)$  и аналитическими функциями  $\varphi(z)$  существует взаимно-однозначное соответствие (и другие глубокие связи), то  $w(z)$  называют также обобщенной аналитической функцией.

Рассмотрим граничную задачу (A) для уравнения (4). В этом случае задача (A) имеет важное геометрическое значение при исследовании бесконечно малых изгибаний поверхностей, склеенных из кусков овалоидов (7); частный случай  $b(t) \equiv 0$  был изучен автором (8, 9).

Теорема 5. Для граничной задачи (A) в классе обобщенных аналитических функций справедливы все результаты, полученные выше для задачи (A) в классе аналитических функций (только в теореме 2 норму сингулярного интеграла Коши  $M_p$  нужно заменить нормой его аналога  $\mathfrak{M}_p$ ).

Доказательства получаются либо непосредственно из факта взаимно-однозначного соответствия между  $w(z)$  и  $\varphi(z)$ , либо повторением всех этапов доказательств теорем 1, 2, 3.

4. Пусть дано эллиптическое уравнение второго порядка

$$\Delta u + a(x, y) u'_x + b(x, y) u'_y = 0, \quad (5)$$

где  $a, b \in L_{p,2}(E)$ ,  $p > 2$ . Поставим следующую граничную задачу: найти решения уравнения (5), регулярные (в смысле п. 3) в  $D^+$  и  $D^-$ , если  $u$ ,  $u'_x$ ,  $u'_y$  непрерывны в  $D^+ + \Gamma$  и  $D^- + \Gamma$ , а  $u'_x$ ,  $u'_y$  сопряжены на  $\Gamma$  условиями

$$\begin{aligned} u_x^+ &= a_1 u_x^- + b_1 u_y^- + c_1, \\ u_y^+ &= a_2 u_x^- + b_2 u_y^- + c_2, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $a_1, b_1, a_2, b_2, c_1, c_2$  — заданные вещественные функции. Для определенности задачи необходимо задать условие на бесконечности. Мы возьмем его в виде:

$$|u'_x|, |u'_y| \leq K |z|^{-\varepsilon}, \quad K, \varepsilon > 0.$$

Однородная задача (6) всегда имеет решение  $u(x, y) \equiv \text{const}$ , которое называем тривиальным и далее не учитываем.

Полагая  $u'_x - iu'_y = w(z)$ , получим для  $w(z)$  уравнение (4), а краевые условия (6) преобразуются к (А). Найдя  $w(z)$ , мы вернемся к  $u(x, y)$  по формуле

$$u(x, y) = u(\infty) - \frac{1}{\pi} \iint_E \frac{\overline{w(\xi)}}{\xi - z} d\xi d\eta \quad (\xi = \xi + i\eta).$$

Все результаты, полученные выше, переносятся на задачу (6). Обозначим

$$\Delta(t) = \begin{vmatrix} a_1(t) & b_1(t) \\ a_2(t) & b_2(t) \end{vmatrix}, \quad G(t) = 1/2 \{ [a_1(t) + b_2(t)] + i [b_1(t) - b_2(t)] \}.$$

Если  $G(t) \neq 0$ , то краевая задача нормально разрешима. Краевые условия (6) назовем условиями эллиптического, параболического или гиперболического типа, если соответственно  $\Delta(t) > 0$ ,  $\Delta(t) = 0$  или  $\Delta(t) < 0$  всюду на  $\Gamma$ .

**Теорема 6.** Пусть  $\kappa = \text{Ind}_\Gamma G(t)$ . Все утверждения теоремы 1 справедливы для задачи (6) в следующих случаях:

1)  $a_1, b_1, a_2, b_2, c_1, c_2$  удовлетворяют условию Гельдера и краевые условия — эллиптического типа;

2)  $a_1, b_1, a_2, b_2$  непрерывны,  $c_1, c_2 \in L_p(\Gamma)$ ,  $p > 1$ , и выполнено условие усиленной эллиптичности

$$\frac{\Delta(t)}{|G(t)|^2} > 1 - \frac{2}{1 + m_p}.$$

**З а м е ч а н и е.** В параболическом случае задача (6) сводится к двум связанным задачам с наклонной производной (7).

Отдел физики и математики  
Академии наук ТаджССР

Поступило  
25 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. Г. Михайлов, Изв. Высш. учебн. завед., Математика, 5, 99 (1960). <sup>2</sup> Н. П. Векуа, ДАН, 86, № 3 (1952). <sup>3</sup> Ф. Д. Гахов, Краевые задачи, 1958. <sup>4</sup> И. Б. Симоненко, ДАН, 124, № 2 (1959). <sup>5</sup> Н. И. Мусхелишвили, Сингулярные интегральные уравнения, М., 1946. <sup>6</sup> А. И. Маркушевич, Уч. зап. Моск. ун-в., 100, 20 (1946). <sup>7</sup> И. Н. Векуа, Обобщенные аналитические функции, 1959. <sup>8</sup> Л. Г. Михайлов, ДАН, 119, № 1 (1958). <sup>9</sup> Л. Г. Михайлов, Уч. зап. Тадж. ун-в., 10 (1957). <sup>10</sup> Б. В. Боярский, Сообщ. АН ГрузССР, 25, № 4 (1960).

С. Г. ОВСЕПЯН

О НЕКОТОРЫХ ОДНОРОДНЫХ КРАЕВЫХ ЗАДАЧАХ  
ДЛЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ОПЕРАТОРОВ  
С ПОСТОЯННЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 2 III 1961)

Задача Коши для уравнения вида

$$\frac{\partial^2 Lu}{\partial t^2} + Mu = 0 \quad (1)$$

в случае, когда  $L$  — оператор Лапласа по трем переменным, а  $M = \partial^2/\partial z^2$ , была впервые исследована С. Л. Соболевым <sup>(1)</sup>, который получил явное выражение решения с помощью построенных им фундаментальных решений. В случае, когда  $L$  — оператор Лапласа по многим переменным, эта задача была решена в работе С. А. Гальперна <sup>(2)</sup>. Что касается соответствующей смешанной задачи, то она впервые подробно исследована в случае двух независимых переменных в работах Р. А. Александрияна <sup>(3,4)</sup>.

В общем случае решение смешанной задачи методом Фурье очевидным образом приводит к следующей однородной краевой задаче:

$$Mu - \lambda Lu = 0; \quad (2)$$

$$Gu|_{\Gamma} = 0, \quad (3)$$

которая состоит в отыскании таких значений числового параметра  $\lambda$ , при которых существуют решения  $u_{\lambda}(x_1, \dots, x_n)$  этой задачи такие, что  $Gu_{\lambda} \neq 0$ .

В работе <sup>(5)</sup> рассмотрен случай, когда уравнение (2) есть уравнение струны, а граничный оператор  $G$  представляет собой дифференциальный оператор с постоянными коэффициентами любого порядка и, используя результаты Р. А. Александрияна <sup>(6)</sup>, доказана полнота соответствующей системы собственных функций.

Отметим, что способ построения собственных функций, приведенный в работе <sup>(5)</sup>, связан с видом общего решения уравнения струны и не применим в случае многих независимых переменных.

Задача (2), (3) в случае, когда уравнение (2) есть волновое уравнение с тремя переменными в любом эллипсоиде, а  $G$  — тождественный оператор, рассмотрена Р. Т. Денчевым.

В том случае, когда  $M$  и  $L$  — дифференциальные операторы с постоянными коэффициентами вида

$$M = \sum_{i,j=1}^n \alpha_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j}, \quad L = \sum_{i,j=1}^n \beta_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j},$$

квадратичная форма оператора  $L$  — положительно определенная,  $G$  — тождественный оператор, а уравнение рассматривается в некотором эллипсоиде с центром в начале координат, задачу (2), (3) будем называть задачей С.



В работах <sup>(6,7,4)</sup> установлено, что полиномиальные собственные функции задачи С образуют базис в пространстве полиномов, исчезающих на границе.

В этой заметке мы рассматриваем задачу С\*, которая отличается от задачи С лишь тем, что G не тождественный оператор, а дифференциальный оператор любого порядка.

Пусть  $\tilde{W}_p^{(l)}(D)$  представляет собой замыкание всех финитных и бесконечно дифференцируемых в D функций по метрике соболевского пространства  $W_p^{(l)}(D)$  ( $p \geq 1, l \geq 0$ ).

Рассмотрим следующие операторы с постоянными коэффициентами:

$$A = \sum_{i_1 + \dots + i_n = 0}^N a_{i_1, \dots, i_n} \frac{\partial^{i_1 + \dots + i_n}}{\partial x_1^{i_1} \dots \partial x_n^{i_n}}, \quad B = \sum_{i=0}^m b_i \left( x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \dots + x_n \frac{\partial}{\partial x_n} \right)^i,$$

где N и m — любые натуральные числа, а оператор  $(x_1 \partial / \partial x_1 + \dots + x_n \partial / \partial x_n)^i$  получается формальным возведением в степень.

Оказывается, что относительно системы собственных функций, порожденных задачей С\*, имеет место следующая теорема:

**Т е о р е м а.** Если  $G = AB$ ,  $a_0, \dots, a_m = 1$ , и если  $b_0 + kb_1 + \dots + k(k-1) \dots (k-m+1) b_m \neq 0$  при любом натуральном k, то собственные функции задачи С\* образуют полную систему в некотором подпространстве

$\tilde{W}_p^{(l)}(D)$  пространства  $W_p^{(l)}(D)$ , которое содержит в себе  $W_p^{(l)}(D)$ .

Пусть  $\mathcal{P}$  — пространство всех многочленов. Покажем, что оператор G, рассматриваемый только на пространстве  $\mathcal{P}$ , имеет обратный  $G^{-1}$ , определенный во всем  $\mathcal{P}$ . Для этого достаточно показать, что операторы A и B обладают этим свойством.

Существование  $A^{-1}$  следует из того, что уравнение

$$Ap = q(x_1, \dots, x_n)$$

при любом q из  $\mathcal{P}$  имеет решение

$$p = q - A_1 q + A_1^2 q - \dots + (-1)^m A_1^m q,$$

где m — степень многочлена q, а

$$A_1 = \sum_{i_1 + \dots + i_n = 1}^N a_{i_1, \dots, i_n} \frac{\partial^{i_1 + \dots + i_n}}{\partial x_1^{i_1} \dots \partial x_n^{i_n}}.$$

С другой стороны, в силу  $a_0, \dots, a_m \neq 0$ , однородное уравнение  $Ap = 0$  в пространстве  $\mathcal{P}$  имеет только тривиальное решение.

Обозначим  $\mathcal{P}_k$  пространство однородных многочленов степени k. Вводя сферические координаты, легко показать, что если  $p(x_1, \dots, x_n) \in \mathcal{P}_k$ , то

$$Bp = \gamma_k p, \quad (4)$$

где  $\gamma_k = b_0 + kb_1 + \dots + k(k-1) \dots (k-m+1) b_m$ . Отсюда следует существование определенного во всем  $\mathcal{P}$  обратного оператора  $G^{-1}$ .

Пусть  $\lambda$  — собственное значение, а  $T_\lambda(x_1, \dots, x_n)$  — соответствующая ему полиномиальная собственная функция задачи С.

Покажем, что  $P_\lambda = G^{-1}T_\lambda$  является собственной функцией задачи С\*, соответствующей этому же  $\lambda$ . Имеем  $GP_\lambda = T_\lambda$  и, поскольку  $T_\lambda|_\Gamma = 0$ , то  $P_\lambda$  удовлетворяет граничному условию задачи С\*. Остается показать, что  $P_\lambda$  удовлетворяет уравнению

$$Mu - \lambda Lu = 0. \quad (2^*)$$

Имеем

$$(M - \lambda L) T_\lambda = (M - \lambda L) ABP_\lambda = A(M - \lambda L) BP_\lambda = 0,$$

откуда следует, что

$$(M - \lambda L) B P_\lambda = 0. \quad (5)$$

Пусть  $m$  — степень многочлена  $P_\lambda$ . Представим его в виде

$$P_\lambda = \sum_{k=0}^m P_{\lambda, k}, \quad \text{где } P_{\lambda, k} \in \mathcal{P}_k. \quad (6)$$

Из (6), (4) и (5) получим

$$(M - \lambda L) B P_\lambda = (M - \lambda L) B \sum_{k=0}^m P_{\lambda, k} = (M - \lambda L) \sum_{k=0}^m \gamma_k P_{\lambda, k} = 0. \quad (7)$$

Принимая во внимание, что  $\gamma_k \neq 0$  и что в уравнении (2\*) участвуют лишь производные одного и того же порядка, из (7) немедленно заключаем, что  $P_\lambda$  удовлетворяет уравнению (2\*) и, стало быть, является собственной функцией задачи  $C^*$ .

Обозначим через  $\mathcal{P}_0$  пространство многочленов, обращающихся в нуль на границе эллипсоида, а через  $\mathcal{P}_0^*$  — пространство многочленов, удовлетворяющих граничному условию задачи  $C^*$ .

Пусть  $T_i$  — множество всех полиномиальных собственных функций задачи  $C$  (эта совокупность полиномов образует базис в  $\mathcal{P}_0$ ). Операторы  $G$  и  $G^{-1}$  устанавливают взаимно-однозначное соответствие между  $\mathcal{P}_0$  и  $\mathcal{P}_0^*$ . В частности, множеству  $T_i$  из  $\mathcal{P}_0$  в  $\mathcal{P}_0^*$  соответствует множество полиномиальных собственных функций  $p_i = G^{-1}T_i$  задачи  $C^*$ , которое, очевидно, образует базис в  $\mathcal{P}_0^*$ .

Следовательно, если обозначим через  $\tilde{W}_p^{(l)}(D)$  дополнение множества  $\mathcal{P}_0^*$  по метрике  $W_p^{(l)}(D)$ , будем иметь, что собственные функции задачи  $C$  образуют полную систему в  $\tilde{W}_p^{(l)}(D)$ . Очевидно,  $\tilde{W}_p^{(l)}(D)$  принадлежит  $W_p^{(l)}(D)$ , и остается показать, что оно содержит в себе  $\tilde{W}_p^{(l)}(D)$ .

Пусть  $v$  принадлежит  $\tilde{W}_p^{(l)}(D)$ . При фиксированном  $\varepsilon$  существует финитная бесконечно дифференцируемая в  $\bar{D}$  функция  $\varphi$  такая, что

$$\|v - \varphi\|_{W_p^{(l)}(D)} < \varepsilon.$$

С другой стороны, существует последовательность многочленов  $Q_n$ , которая сходится к  $\varphi$  в метрике  $C^{(l)}(D)$ , где  $C^{(l)}(D)$  — пространство непрерывных и непрерывно дифференцируемых до порядка  $l$  в  $\bar{D}$  функций с нормой

$$\|\varphi\|_{C^{(l)}(D)} = \max_{\substack{x \in \bar{D} \\ 0 \leq k \leq l}} |D^k \varphi|.$$

Пусть  $D'$  — некоторая замкнутая область, которая целиком лежит в  $D$  и вне которой функция  $\varphi$  равна нулю. Составим многочлены  $R_n = [(g - 1)^s + 1]^\mu Q_n$ , где  $g(x_1, \dots, x_n) = 1$  — уравнение эллипсоида;  $s$  — нечетное число, большее  $m + N$ ;  $\mu$  — целое положительное число. Учитывая равномерную ограниченность  $Q_n$  в метрике  $C^{(l)}(D)$ , и то, что в  $D'$   $(g - 1)^s + 1 \leq \sigma < 1$ , легко видеть, что, выбирая  $\mu$  достаточно большим, можно сделать  $R_n$  сколь угодно малым в метрике  $C^{(l)}(D')$  независимо от  $n$ . Из сходимости  $Q_n$  к  $\varphi$  следует, что  $Q_n$  стремится к нулю в метрике  $C^{(l)}(D - D')$ . Поэтому после выбора  $\mu$  можно выбрать  $n$  настолько большим, чтобы нормы  $\varphi - Q_n$  и  $R_n$  в метрике  $C^{(l)}(D)$  были бы меньше  $\varepsilon$ . Сопоставляя предыдущие рассуждения, заключаем, что при данном  $v$

и в существуют многочлены  $Q$  и  $R = [(g - 1)^s + 1]^p Q$  такие, что

$$\|v - (Q - R)\|_{W_p^{(l)}(D)} < 3\varepsilon.$$

Вместе с тем множитель  $[(g - 1)^s + 1]^p$  на границе равен единице, а все производные его до порядка  $s - 1$  на границе равны нулю. Поэтому, так как  $s - 1 \geq m + N$ , то  $GR|_{\Gamma} = GQ|_{\Gamma}$ , т. е.  $(Q - R) \in \mathcal{P}_0^*$ .

Таким образом, мы показали, что если  $v \in \tilde{W}_p^{(l)}(D)$ , то он является пределом по норме  $W_p^{(l)}(D)$  последовательности из  $\mathcal{P}_0^*$ , т. е.  $v \in \tilde{W}_p^{(l)}(D)$ . Этим заканчивается доказательство теоремы.

**З а м е ч а н и е.** Теорема остается верной и в том случае, когда оператор  $B$  заменен оператором

$$\bar{B} = \sum_{i=0}^m b_i \left[ (x_1 - c_1) \frac{\partial}{\partial x_1} + \dots + (x_n - c_n) \frac{\partial}{\partial x_n} \right]^i.$$

Доказательство этого случая сводится к предыдущему с помощью замены переменных.

Когда  $D$  есть единичная сфера, то краевое условие  $\sum_{i=0}^m b_i \left( x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \dots + x_n \frac{\partial}{\partial x_n} \right)^i u|_{\Gamma} = 0$  принимает вид  $\sum_{i=0}^m b_i \frac{\partial^i u}{\partial n^i} \Big|_{\Gamma} = 0$ , где  $n$  — внешняя нормаль.

В случае, когда область есть круг поочередно полагая  $A$  и  $B$  тождественными операторами, а  $l = 0$ , получим случаи, рассмотренные в (5).

Заметим, что доказанная теорема справедлива также и в случае краевых условий вида

$$G = \sum_{i=1}^r A_1^{(i)} B_1^{(i)} A_2^{(i)} B_2^{(i)} \dots A_m^{(i)} B_m^{(i)}$$

при следующих предположениях: операторы  $A_j^{(1)}, B_j^{(1)}$  ( $j = 1, 2, \dots, m$ ) удовлетворяют условиям теоремы, а в каждом из остальных слагаемых коэффициент  $a_{0, \dots, 0}$  хотя бы одного из операторов  $A$  равен нулю.

Вычислительный центр  
Академии наук АрмССР

Поступило  
27 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Л. Соболев, Изв. АН СССР, сер. матем., 18, № 1 (1954). <sup>2</sup> С. А. Гальперн, ДАН, 104, № 6 (1955). <sup>3</sup> Р. А. Александрян, Диссертация, Моск. гос. ун-в., 1949. <sup>4</sup> Р. А. Александрян, Тр. Моск. матем. общ., 9, 455 (1960). <sup>5</sup> Е. А. Арутюнян, А. Г. Гюльмисарян, С. Г. Овсепян, ДАН, 138, № 6 (1961). <sup>6</sup> Р. А. Александрян, ДАН, 73, № 5 (1950). <sup>7</sup> Р. Т. Денчев, ДАН, 126, № 2 (1959).



В. А. ПЛИСС

ОБ ОГРАНИЧЕННОСТИ РЕШЕНИЙ НЕКОТОРЫХ  
НЕЛИНЕЙНЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ  
ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА

(Представлено академиком В. И. Смирновым 6 III 1961)

В работе (1) Эзейло рассмотрел уравнение

$$\ddot{x} + a\ddot{x} + b\dot{x} + f(x) = p(t) \quad (1)$$

и доказал следующее утверждение. Пусть  $p(t)$  непрерывна, а  $f(x)$  непрерывно дифференцируема при всех  $t$  и  $x$  соответственно. Пусть выполняются следующие условия:

- 1)  $a > 0, b > 0$ .
- 2)  $f(x) \operatorname{sign} x > 0$  при  $|x| \geq 1$ .
- 3)  $\lim_{|x| \rightarrow \infty} |f(x)| = \infty$ .
- 4) Существует постоянная  $c$  ( $0 < c < ab$ ) такая, что  $f'(x) \leq c$  при  $|x| \geq 1$ .
- 5) Существует постоянная  $A > 0$  такая, что при всех  $t$  оказывается

$$|p(t)| < A, \quad \left| \int_0^t p(t) dt \right| < A.$$

Тогда можно указать такую постоянную  $D > 0$ , что для любого решения уравнения (1) с начальными данными при  $t = t_0, x = x_0, \dot{x} = \dot{x}_0, \ddot{x} = \ddot{x}_0$  окажется

$$|x| < D, \quad |\dot{x}| < D, \quad |\ddot{x}| < D \quad \text{при } t > T(t_0, x_0, \dot{x}_0, \ddot{x}_0). \quad (2)$$

В настоящей заметке мы сформулируем несколько теорем об ограниченности решений нелинейных уравнений третьего порядка. Теорема 1 является непосредственным обобщением теоремы Эзейло.

1°. Рассмотрим дифференциальное уравнение

$$\ddot{x} + a\ddot{x} + b\dot{x} + f(x) = P_1(x, \dot{x}, \ddot{x}, t). \quad (3)$$

Положим  $y = ax + \dot{x}, z = bx + a\dot{x} + \ddot{x}$ ; тогда уравнение (3) заменится системой

$$\dot{x} = y - ax, \quad \dot{y} = z - bx, \quad \dot{z} = -f(x) + P(x, y, z, t). \quad (4)$$

**Теорема 1.** Пусть функции  $f(x)$  и  $P_1(x, \dot{x}, \ddot{x}, t)$  непрерывны и удовлетворяют условию единственности решений уравнения (3) при всех  $x, \dot{x}, \ddot{x}, t$ . Пусть выполняются следующие условия:

- 1)  $a > 0, b > 0$ .
- 2)  $0 < \frac{f(x)}{x} < ab$  при  $|x| \geq 1$ .
- 3)  $\lim_{|x| \rightarrow \infty} |f(x) - abx| = \infty$ .
- 4)  $\lim_{|x| \rightarrow \infty} |f(x)| = \infty$ .

5) Существует такая постоянная  $A > 0$ , что при всех  $x, \dot{x}, \ddot{x}, t$  оказывается  $|P_1(x, \dot{x}, \ddot{x}, t)| < A$ .

Тогда можно указать такую положительную постоянную  $D$ , что для любого решения уравнения (3)

$$|x| < D, \quad |\dot{x}| < D, \quad |\ddot{x}| < D \quad \text{при } t \geq T(t_0, x_0, \dot{x}_0, \ddot{x}_0), \quad (5)$$

где  $t_0, x_0, \dot{x}_0, \ddot{x}_0$  — начальные данные выбранного решения.

Доказательство теоремы опирается на рассмотрение функции

$$v_1 = \frac{1}{2}(a^2x - ay + z)^2 + \frac{1}{2}(z - bx)^2 + \frac{b}{2}y^2 + a \int_0^x |f(x) - abx| dx \quad (6)$$

и ее полной производной по времени, взятой в силу дифференциальных уравнений системы (4):

$$\begin{aligned} \dot{v}_1 = & -a(a^2x - ay + z)^2 + [abx - f(x)][2(a^2x - ay + z) - bx] + \\ & + [(a^2 - b)x - ay + 2z]P(x, y, z, t). \end{aligned} \quad (7)$$

Удается доказать, что на всяком решении по истечении достаточно большого промежутка времени функция  $v_1$  оказывается меньше некоторой постоянной величины, не зависящей от выбора решения. Отсюда уже нетрудно вывести утверждение теоремы.

2°. Рассмотрим уравнение

$$\ddot{z} + a\ddot{z} + \varphi(\dot{z}) + bz = G_1(z, \dot{z}, \ddot{z}, t).$$

Будем предполагать, что  $b > 0$ . Можно изменить масштаб величины  $t$  так, чтобы оказалось  $b = 1$ . Поэтому будем изучать уравнение

$$\ddot{z} + a\ddot{z} + \varphi(\dot{z}) + z = G_1(z, \dot{z}, \ddot{z}, t). \quad (8)$$

Положим  $\dot{z} = -x$ ,  $y = \dot{x} + ax$ ,  $\varphi(x) = -\psi(-x)$ ; тогда получим систему

$$\dot{x} = y - ax, \quad \dot{y} = z - \psi(x) + G(x, y, z, t), \quad \dot{z} = -x. \quad (9)$$

**Теорема 2.** Пусть  $\varphi(z)$  и  $G_1(z, \dot{z}, \ddot{z}, t)$  непрерывны и удовлетворяют условию единственности решений уравнения (8) при всех  $z, \dot{z}, \ddot{z}, t$ . Пусть, кроме того, выполняются условия:

1)  $a > 0$ .

2)  $\frac{\varphi(x)}{x} > \frac{1}{a}$  при  $|x| \geq 1$ .

3)  $|a\varphi(x) - x| \rightarrow \infty$  при  $|x| \rightarrow \infty$ .

4) Существует постоянная  $A$  такая, что при всех  $z, \dot{z}, \ddot{z}, t$  оказывается  $|G_1(z, \dot{z}, \ddot{z}, t)| < A$ .

Тогда найдется  $D > 0$  такое, что для любого решения уравнения (8)

$$|z| < D, \quad |\dot{z}| < D, \quad \ddot{z} < D \quad \text{при } t \geq T(z_1, \dot{z}_0, \ddot{z}_0, t_0). \quad (10)$$

Для доказательства этой теоремы следует рассмотреть функцию (см. работу (2))

$$v_2 = \frac{1}{2}y^2 + \frac{a}{2}z^2 - zx + \int_0^x \psi(x) dx \quad (11)$$

и ее производную по времени, взятую в силу системы (9):

$$\dot{v}_2 = x[x - a\psi(x)] + yG(x, y, z, t). \quad (12)$$

3°. Рассмотрим, наконец, уравнение

$$\ddot{\xi} + g(\dot{\xi}) + b\dot{\xi} + a\xi = Q_1(\xi, \dot{\xi}, \ddot{\xi}, t).$$

Предполагая  $b > 0$ , можем так изменить масштаб отсчета времени, что в нашем уравнении окажется  $b = 1$ . Поэтому рассмотрим уравнение

$$\ddot{\xi} + g(\dot{\xi}) + \dot{\xi} + a\xi = Q_1(\xi, \dot{\xi}, \ddot{\xi}, t). \quad (13)$$

Положим  $x = \dot{\xi}$ ,  $y = -(\dot{\xi} + a\xi)$ ,  $z = -a\dot{\xi}$ ; тогда получим систему

$$\dot{x} = y - g(x) + Q(x, y, z, t), \quad \dot{y} = z - x, \quad \dot{z} = -ax. \quad (14)$$

**Теорема 3.** *Предположим, что функция  $g(x)$  непрерывно дифференцируема при всех  $x$ , а  $Q_1(\xi, \dot{\xi}, \ddot{\xi}, t)$  непрерывна и удовлетворяет условию единственности решений уравнения (13) при всех  $\xi, \dot{\xi}, \ddot{\xi}, t$ . Предположим, кроме того, что выполняются условия:*

- 1)  $a > 0$ .
- 2)  $g'(x) > a + \varepsilon$  при  $|x| \geq 1$ , где  $\varepsilon > 0$  — постоянная.
- 3) Существует постоянная  $A > 0$ , такая, что  $|Q_1(\xi, \dot{\xi}, \ddot{\xi}, t)| < A$  при всех  $\xi, \dot{\xi}, \ddot{\xi}, t$ .

Тогда можно указать такую постоянную  $D > 0$ , что для любого решения уравнения (13)

$$|\xi| < D, \quad |\dot{\xi}| < D, \quad |\ddot{\xi}| < D \quad \text{при } t \geq T(\xi_0, \dot{\xi}_0, |\ddot{\xi}_0|, t_0). \quad (15)$$

Для доказательства рассматривается функция (см. (3))

$$v_3 = \frac{1}{2}(z - x)^2 + \frac{1}{2}y^2 + axy - yg(x) + \frac{1}{2}g^2(x) - a \int_0^x g(x) dx. \quad (16)$$

Производная от этой функции в силу системы (14) равна

$$\dot{v}_3 = -[g'(x) - a][y - g(x)] - (z - x)Q(x, y, z, t) - [g'(x) - a][y - g(x)]Q(x, y, z, t). \quad (17)$$

4°. Из вида функций  $v_1, v_2, v_3$  и из известной теоремы Брауэра о существовании неподвижных точек можно вывести утверждение следующих теорем.

**Теорема 4.** *Пусть выполнены условия теоремы 1. Пусть функция  $P_1(x, \dot{x}, \ddot{x}, t)$  имеет период  $\omega$  по  $t$ , т. е.  $P_1(x, \dot{x}, \ddot{x}, t + \omega) = P_1(x, \dot{x}, \ddot{x}, t)$ . Тогда уравнение (3) имеет по крайней мере одно  $\omega$ -периодическое решение.*

**Теорема 5.** *Пусть выполнены условия теоремы 2 и, кроме того, функция  $G_1$  имеет период  $\omega$  по  $t$ . Тогда уравнение (8) имеет по крайней мере одно  $\omega$ -периодическое решение.*

**Теорема 6.** *Пусть выполнены условия теоремы 3 и пусть функция  $Q_1$  имеет период  $\omega$  по  $t$ . Тогда уравнение (13) имеет хотя бы одно  $\omega$ -периодическое решение.*

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
8 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. O. E z e i l o, Proc. Lond. Math. Soc., 9, № 33, 74 (1959). <sup>2</sup> Е. А. Б а р б а ш и н, Прикл. матем. и мех., 16, в. 5 (1952). <sup>3</sup> В. А. П л и с с, Некоторые проблемы теории устойчивости движения в целом, Л., 1958.



М. Л. РАСУЛОВ

# УСЛОВИЯ КОРРЕКТНОСТИ ОДНОМЕРНЫХ СМЕШАННЫХ ЗАДАЧ

(Представлено академиком Н. И. Мусхелишвили 9 III 1961)

В заметке даются легко проверяемые условия корректности смешанных задач типа

$$\frac{\partial^q u^{(i)}}{\partial t^q} = \sum_{\substack{mk+l \leq p \\ k \leq q-1}} A_{kl}^{(i)}(x) \frac{\partial^{k+l} u^{(i)}}{\partial t^k \partial x^l} + f^{(i)}(x, t) \quad \text{при } x \in (a_i, b_i); \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^n \sum_{l=0}^{p-1} \left\{ \alpha_{sl}^{(i)} \left( \frac{\partial}{\partial t} \right) \frac{\partial^l u^{(i)}}{\partial x^l} \right\}_{x=a_i} + \beta_{sl}^{(i)} \left( \frac{\partial}{\partial t} \right) \frac{\partial^l u^{(i)}}{\partial x^l} \Big|_{x=b_i} \right\} = 0; \quad (2)$$

$$\frac{\partial^k u^{(i)}}{\partial t^k} \Big|_{t=0} = \Phi^{(i)}(x) \quad \text{при } x \in (a_i, b_i) \quad (k = 0, \dots, q-1; i = 1, \dots, n), \quad (3)$$

где  $\alpha_{sl}^{(i)}(z) = \sum_{k=0}^q \alpha_{slk}^{(i)} z^k$ ;  $\beta_{sl}^{(i)}(z) = \sum_{k=0}^q \beta_{slk}^{(i)} z^k$ ;  $\alpha_{slk}^{(i)}$ ,  $\beta_{slk}^{(i)}$  — постоянные;  $p = mq$ ;  $m$  — натуральное число;  $(a_i, b_i)$  — взаимно не налегающие интервалы, имеющие общие концы.

Пусть выполняются следующие условия:

1°. При  $x \in [a_i, b_i]$  корни  $\Phi_s^{(i)}(x)$  характеристических уравнений

$$\theta^p A_{0p}^{(i)}(x) + \theta^{p-m} A_{1, (q-1)m}^{(i)}(x) + \dots + \theta^m A_{q-1, m}^{(i)}(x) - 1 = 0 \quad (4)$$

различны и отличны от нуля; их аргументы и аргументы их разностей не зависят от  $x$ .

2°. На интервале  $[a_i, b_i]$  функции  $A_{kl}^{(i)}(x)$  непрерывно дифференцируемы  $2-s$  раз при  $mk + l = p - s$  ( $s = 0, 1, 2$ ).

Прямые, определяемые уравнениями  $\operatorname{Re} \lambda \Phi_k^{(i)}(x) - \operatorname{Re} \lambda \Phi_s^{(i)}(x) = 0$  ( $k, s = 1, \dots, p$ ) разбивают  $\lambda$ -плоскость на секторы  $\Sigma_j$ , в каждом из которых при подходящей нумерации корней характеристических уравнений (4) имеют место неравенства

$$\operatorname{Re} \lambda \Phi_1^{(i)}(x) \leq \operatorname{Re} \lambda \Phi_2^{(i)}(x) \leq \dots \leq \operatorname{Re} \lambda \Phi_p^{(i)}(x) \quad \text{при } \lambda \in \Sigma_j, \\ x \in (a_i, b_i) \quad (i = 1, \dots, n)$$

где  $\operatorname{Re} z$  — действительная часть  $z$ .

Следовательно, согласно теореме Я. Д. Тамаркина (1), при условиях 1°, 2° однородные уравнения, соответствующие уравнениям (9), имеют фундаментальную систему частных решений  $y_k^{(i)}(x, \lambda)$  ( $k = 1, \dots, p$ ;  $i = 1, \dots, n$ ), которые в секторе  $\Sigma_j$  при больших  $\lambda$  допускают асимптотические

представления

$$\frac{d^{\nu} y_k^{(i)}(x, y)}{dx^{\nu}} = \lambda^{\nu} \left\{ \sum_{s=0}^1 \lambda^{-s} \eta_{k\nu s}^{(i)}(x) + \frac{E_{k\nu}^{(i)}(x, \lambda)}{\lambda^2} \right\} \exp \left( \lambda \int_{a_i}^x \varphi_k^{(i)}(\xi) d\xi \right), \quad (5)$$

где функции  $\eta_{k\nu s}^{(i)}(x)$  на интервале  $[a_i, b_i]$  имеют непрерывные производные до порядка  $2 - s$  включительно ( $s = 0, 1$ ).

Введем обозначения:

$$\omega_k^{(i)} = \int_{a_i}^{b_i} \varphi_k^{(i)}(x) dx, \quad \alpha_k = \arg \omega_k^{(i)},$$

$$A_{ks}^{(i)}(\lambda) = \sum_{l=0}^{p-1} \alpha_{kl}^{(i)}(\lambda) \lambda^l (\varphi_s^{(i)}(a_i))^l, \quad B_{ks}^{(i)}(\lambda) = \sum_{l=0}^{p-1} \beta_{kl}^{(i)}(\lambda) \lambda^l (\varphi_s^{(i)}(b_i))^l.$$

Согласно условию 1<sup>о</sup> уравнения

$$\operatorname{Re} \lambda \omega_k^{(i)} = 0, \quad (k = 1, \dots, p)$$

определяют  $2\mu$  различных лучей  $d_j$  ( $j = 1, \dots, 2\mu \leq 2p$ ), исходящих из начала координат  $\lambda$ -плоскости. Очевидно, аргумент луча  $d_j$  равен  $\pi/2 - \alpha_j$ .

Далее возьмем множество лучей  $d'_j$ , отличных от лучей  $d_j$  и расположенных в последовательности

$$d'_1, d_1, d'_2, d_2, \dots, d'_{2\mu}, d_{2\mu}, d'_1. \quad (6)$$

Границами секторов  $\Sigma_j$  и лучами (6) плоскость разбивается на секторы ( $T_j$ ), в каждом из которых при подходящей нумерации корней характеристического уравнения (3) имеют место неравенства

$$\operatorname{Re} \lambda \omega_1^{(i)} \leq \operatorname{Re} \lambda \omega_2^{(i)} \leq \dots \leq \operatorname{Re} \lambda \omega_p^{(i)}. \quad (7)$$

Обозначим через

$$\omega_{1j}^{(i)}, \omega_{2j}^{(i)}, \dots, \omega_{vj}^{(i)}$$

те из чисел  $\omega_k^{(i)}$ , которые лежат на прямой, составляющей с положительным направлением действительной оси  $\lambda$ -плоскости угол  $\alpha_i$ . Согласно условию 1<sup>о</sup> аргументы чисел  $\omega_{kj}^{(i)}$  не зависят от индекса  $i$ .

Для сектора  $T_j$  положим

$$\omega_{kj}^{(i)} = \mu_{kj}^{(i)} e^{V^{-1}\alpha_j} \quad (k = 1, \dots, v_j),$$

где  $\mu_{kj}^{(i)}$  — действительные числа, занумерованные в порядке возрастания:

$$\mu_{1j}^{(i)} < \mu_{2j}^{(i)} < \dots < \mu_{s_j j}^{(i)} < 0 < \mu_{s_j+1j}^{(i)} < \dots < \mu_{vj}^{(i)}.$$

Если из множества чисел  $\omega_1^{(i)}, \dots, \omega_p^{(i)}$  исключить все числа  $\omega_{kj}^{(i)}$ , то оставшиеся числа  $\omega_k^{(i)}$  можно распределить на две группы  $(\omega_k^{(i,1)})$ ,  $(\omega_k^{(i,2)})$ . К первой группе отнесем те из чисел  $\omega_k^{(i)}$ , для которых в секторе ( $T_j$ ) имеем  $\operatorname{Re} \lambda \omega_k^{(i)} \rightarrow -\infty$  при  $|\lambda| \rightarrow \infty$ . Ко второй группе отнесем те, для которых имеем  $\operatorname{Re} \lambda \omega_k^{(i)} \rightarrow +\infty$  при  $|\lambda| \rightarrow \infty$ .

Для сектора ( $T_j$ ) числа  $\omega_k^{(i)}$  будем считать занумерованными в следующей последовательности:

$$\omega_1^{(i,1)}, \dots, \omega_{x_j}^{(i,1)}, \omega_{1j}^{(i)}, \dots, \omega_{s_j j}^{(i)}, \omega_{s_j+1j}^{(i)}, \dots, \omega_{vj}^{(i)}, \omega_{x_j+v_j+1}^{(i,2)}, \dots, \omega_p^{(i,2)},$$

де при  $\lambda \in T_j$  имеют место неравенства

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \lambda \omega_{1j}^{(i,1)} &\leq \dots \leq \operatorname{Re} \lambda \omega_{\kappa_j}^{(i,1)} \leq \operatorname{Re} \lambda \omega_{1j}^{(i)} \leq \dots \leq \operatorname{Re} \omega_{s_j j}^{(i)} \leq 0 \leq \\ &\leq \operatorname{Re} \lambda \omega_{s_j+1j}^{(i)} \leq \dots \leq \operatorname{Re} \lambda \omega_{\nu_j j}^{(i)} \leq \operatorname{Re} \lambda \omega_{\kappa_j+\nu_j+1}^{(i,2)} \leq \dots \leq \operatorname{Re} \lambda \omega_p^{(i,2)}. \end{aligned}$$

Обозначим через  $M_{1j}^{(i)}(\lambda)$ ,  $M_{\sigma_j j}^{(i)}(\lambda)$  соответственно следующие матрицы:

$$\begin{pmatrix} A_{1,1}^{(i)}(\lambda) & \dots & A_{1,\kappa_j}^{(i)}(\lambda) & B_{1,\kappa_j+1}^{(i)}(\lambda) & \dots & B_{1,\kappa_j+s_j}^{(i)}(\lambda) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{np,1}^{(i)}(\lambda) & \dots & A_{np,\kappa_j}^{(i)}(\lambda) & B_{np,\kappa_j+1}^{(i)}(\lambda) & \dots & B_{np,\kappa_j+s_j}^{(i)}(\lambda) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{1,\kappa_j+s_j+1}^{(i)}(\lambda) & \dots & A_{1,\kappa_j+\nu_j}^{(i)}(\lambda) & B_{1,\kappa_j+\nu_j+1}^{(i)}(\lambda) & \dots & B_{1,p}^{(i)}(\lambda) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{np,\kappa_j+s_j+1}^{(i)}(\lambda) & \dots & A_{np,\kappa_j+s_j+1}^{(i)}(\lambda) & B_{np,\kappa_j+\nu_j+1}^{(i)}(\lambda) & \dots & B_{np,p}^{(i)}(\lambda) \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} A_{1,1}^{(i)}(\lambda) & \dots & A_{1,\kappa_j+s_j}^{(i)}(\lambda) & B_{1,\kappa_j+s_j+1}^{(i)}(\lambda) & \dots & B_{1,p}^{(i)}(\lambda) \\ A_{np,1}^{(i)}(\lambda) & \dots & A_{np,\kappa_j+s_j}^{(i)}(\lambda) & B_{np,\kappa_j+s_j+1}^{(i)}(\lambda) & \dots & B_{np,p}^{(i)}(\lambda) \end{pmatrix}.$$

Пусть далее  $M_{1j}(\lambda)$ ,  $M_{\sigma_j j}(\lambda)$  — соответственно, матрицы, состоящие из матричных ячеек  $M_{1j}^{(i)}(\lambda)$ ,  $M_{\sigma_j j}^{(i)}(\lambda)$  ( $i = 1, \dots, n$ ):

$$\begin{aligned} M_{1j}(\lambda) &= (M_{1j}^{(1)}(\lambda), M_{1j}^{(2)}(\lambda), \dots, M_{1j}^{(n)}(\lambda)), \\ M_{\sigma_j j}(\lambda) &= (M_{\sigma_j j}^{(1)}(\lambda), M_{\sigma_j j}^{(2)}(\lambda), \dots, M_{\sigma_j j}^{(n)}(\lambda)). \end{aligned}$$

Предположим, что в дополнение к условиям  $1^0$ ,  $2^0$  выполняется еще следующее условие:

$3^0$ . Определители матриц  $M_{1j}(\lambda)$ ,  $M_{\sigma_j j}(\lambda)$  при всех  $j = 1, \dots, 2\mu$  представляют собою многочлены от  $\lambda$  одинаковой степени  $d$ , отличные от тождественного нуля. Все определители порядков  $pn$ ,  $pn-1$ , составленные из всевозможных комбинаций столбцов матриц  $M_{1j}(\lambda)$ ,  $M_{\sigma_j j}(\lambda)$ , суть многочлены степеней, не больших  $d$ .

С помощью асимптотических представлений (5) методом контурного интеграла, опубликованным в заметках (2-4), доказывается:

**Теорема 1.** При условиях  $1^0-3^0$ , если при отображении  $\lambda^m = z$  все лучи  $d_k$  ( $k = 1, \dots, 2\mu$ ) переходят в лучи, лежащие в левой полуплоскости  $z^*$  и если на интервале  $[a_i, b_i]$  функции  $\Phi_{s-1}^{(i)}(x)$  ( $s = 1, \dots, p$ ) непрерывно дифференцируемы  $p-m$  раз, а функции  $\partial^k f^{(i)}(x, t) / \partial t^k$  ( $k = 0, \dots, q$ ) один раз при  $t \in [0, T]$ , то задача (1) — (3) имеет единственное решение  $u^{(i)}(x, t)$ , представимое формулой

$$\begin{aligned} u^{(i)}(x, t) &= \frac{-1}{2\pi \sqrt{-1}} \sum_{\gamma \in \gamma_\nu} \lambda^{m-1} \left\{ \sum_{j=1}^n \int_{a_j}^{b_j} G^{(i,j)}(x, \xi, \lambda) (F^{(j)}(\xi, \Phi, \lambda^m) + \right. \\ &\quad \left. + \int_0^t f^{(j)}(\xi, \tau) \exp(-\lambda^m \tau) d\tau) d\xi \right\} \exp(\lambda^m t) d\lambda, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\gamma_\nu$  — простой замкнутый контур, окружающий только один полюс  $\lambda_\nu$  подынтегральной функции;  $G^{(i,j)}(x, \xi, \lambda)$  — функция Грина спектраль-

\* Мнимая ось не включается в полуплоскости.



ной задачи:

$$\sum_{\substack{mk+l \leq p \\ k \leq q-1}} \lambda^{mk} A_{kl}^{(i)}(x) \frac{d^l v^{(i)}}{dx^l} - \lambda^p v^{(i)} = F^{(i)}(x, \Phi, \lambda^m); \quad (9)$$

$$\sum_{i=1}^n \sum_{l=0}^{p-1} \left\{ \alpha_{sl}^{(i)}(\lambda^m) \frac{d^l v^{(i)}}{dx^l} \Big|_{x=a_i} + \beta_{sl}^{(i)}(\lambda^m) \frac{d^l v^{(i)}}{dx^l} \Big|_{x=b_i} \right\} = 0; \quad (10)$$

$$F^{(i)}(x, \Phi, \lambda^m) = \sum_{j=0}^{q-1} \lambda^{m(q-1-j)} \Phi_j^{(i)}(x) - \\ - \sum_{\substack{1 \leq k \leq q-1 \\ mk+l \leq p}} A_{kl}^{(i)}(x) (\lambda^{m(k-1)} \Phi_0^{(i)}(x) + \dots + \Phi_{k-1}^{(i)}(x));$$

сумма по  $v$  в (8) распространена на все полюсы подынтегральной функции. При этом  $u^{(i)}(x, t)$  зависит непрерывно от начальных данных  $\Phi^{(i)}(x)$  и свободных членов  $f^{(i)}(x, t)$  уравнений (1).

Из теоремы 2 заметки (5) следует

**Теорема 2.** При условиях теоремы 1, если при отображении  $\lambda^m = z$  один из лучей  $d_k$  ( $k = 1, \dots, 2r$ ) перейдет в луч, лежащий в правой  $z$ -плоскости, то задача (1) — (3) не имеет достаточно гладкого решения\*.

При  $p = q = 2$  (тогда, очевидно,  $m = 1$ ) доказывается более сильное утверждение:

**Теорема 3.** При условиях теоремы 1, если  $p = q = 2$ , то для корректности задачи (1) — (3) (более того, для существования достаточно гладкого решения этой задачи) совпадение лучей  $d_k$  ( $k = 1, 2$ ) с мнимыми полуосями  $\lambda$ -плоскости необходимо и достаточно.

Иначе говоря, при условиях теоремы 1, если  $p = q = 2$ , то для существования достаточно гладкого решения задачи (1) — (3) действительности корней характеристических уравнений

$$\theta^2 A_{02}^{(i)}(x) + \theta A_{11}^{(i)}(x) - 1 = 0 \quad (i = 1, \dots, n)$$

необходимо и достаточно.

Азербайджанский государственный университет  
им. С. М. Кирова

Поступило  
18 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Я. Д. Тамаркин, О некоторых общих задачах теории обыкновенных линейных дифференциальных уравнений и о разложении произвольных функций в ряды, Петроград, 1917. <sup>2</sup> М. Л. Расулов, ДАН, 125, № 1 (1959). <sup>3</sup> М. Л. Расулов, ДАН, 125, № 2 (1959). <sup>4</sup> М. Л. Расулов, ДАН, 131, № 1 (1960). <sup>5</sup> М. Л. Расулов, ДАН, 120, № 1 (1958).

\* Предполагается, что не все  $\Phi^i(x)$ ,  $f^i(x, t)$  равны нулю тождественно. Достаточная гладкость понимается в смысле заметки (5) и является более слабым требованием, чем непрерывность производных, встречающихся в задаче.

Я. С. СМЕТАНИЧ

ОБ ИСЧИСЛЕНИЯХ ВЫСКАЗЫВАНИЙ С ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ  
ОПЕРАЦИЕЙ

(Представлено академиком П. С. Новиковым 2 III 1961)

Пусть  $T$  — конструктивное исчисление высказываний. Добавив к аксиомам  $T$  новые аксиомы, каждая из которых есть формула  $T$ , и сохранив те же правила вывода, мы получим исчисление высказываний, которое обозначим через  $G$ . Добавим к логическим операциям  $\wedge, \vee, \supset, \neg$  дополнительную логическую операцию  $\varphi$  от одной переменной и расширим соответствующим образом определение формулы. Добавим к аксиомам исчисления  $G$  новые аксиомы, каждая из которых есть формула в расширенном смысле, и сохраним в расширенном исчислении правила вывода исчисления  $T$ . Полученное исчисление назовем исчислением высказываний с дополнительной операцией и обозначим его через  $G^\varphi$ . Формулу  $\mathfrak{X}$ , не содержащую вхождения операции  $\varphi$ , назовем формулой чистой логики. Определим непротиворечивость  $*$  и полноту исчисления  $G^\varphi$ . Исчисление  $G^\varphi$  непротиворечиво, если каждая формула чистой логики, доказуемая в нем, доказуема и в исчислении  $G$ . Соответствующим образом определяется противоречивость исчисления  $G^\varphi$ . Исчисление  $G^\varphi$  полное, если добавление к его аксиомам недоказуемой в нем формулы  $\mathfrak{X}$  в качестве новой аксиомы делает расширенное исчисление противоречивым.

Дополнительная операция  $\varphi$  называется однозначной, если среди аксиом, описывающих ее, есть аксиома однозначности

$$(x \sim y) \supset (\varphi(x) \sim \varphi(y)).$$

Все исчисления  $G^\varphi$ , рассматриваемые в этой статье, содержат аксиому однозначности. В § 3 работы <sup>(1)</sup> рассматривается исчисление  $H$ , являющееся формализацией первой матрицы Яськовского  $J_1$ , и строятся 15 полных исчислений  $H_i^\varphi$  ( $1 \leq i \leq 15$ ), каждое из которых описывает однозначную дополнительную операцию  $\varphi$  от одной переменной, присоединяемую к исчислению  $H$ . В связи с этим возникает вопрос: полностью или нет описаны системой исчислений  $H_i^\varphi$  ( $1 \leq i \leq 15$ ) непротиворечивые исчисления  $H^\varphi$ , содержащие аксиому однозначности. Положительный ответ на этот вопрос дает теорема 1 настоящей статьи. Вопрос о полном описании однозначных дополнительных операций от одной переменной, присоединяемых к исчислению  $T$ , остается открытым. Некоторое продвижение в нем дает теорема 2.

Введем определение модели. В § 2 работы <sup>(2)</sup> дано определение матрицы  $\mathfrak{M}$  как множества с выделенным элементом  $\beta_{\mathfrak{M}}$  и определенными на этом множестве бинарными функциями  $\subseteq_{\mathfrak{M}}, \wedge_{\mathfrak{M}}, \vee_{\mathfrak{M}}$  и функцией одной переменной  $\neg_{\mathfrak{M}}$ , принимающими значения из этого же множества. Мы расширим здесь это определение, добавив к функциям еще одну дополнительную функ-

\* Непротиворечивость исчислений понимается здесь в смысле, отличном от общепринятого.

цию одной переменной  $\varphi_{\mathfrak{M}}$ . Полное обозначение матрицы  $\mathfrak{M}$

$$\mathfrak{M} = [A_{\mathfrak{M}}, \{\beta_{\mathfrak{M}}\}; \supset_{\mathfrak{M}}, \wedge_{\mathfrak{M}}, \vee_{\mathfrak{M}}, \neg_{\mathfrak{M}}, \varphi_{\mathfrak{M}}]$$

будем сокращать с помощью  $[A_{\mathfrak{M}}, \{\beta_{\mathfrak{M}}\}]$ . Независимые переменные функций рассматриваемых в матрицах, обозначаем через  $\alpha_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n, \dots$ ).

Установим взаимно-однозначное соответствие между формулами исчисления  $G^\varphi$  и функциями некоторой матрицы  $\mathfrak{M}$ . Формуле  $\mathfrak{X}(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$  поставим в соответствие функцию  $\mathfrak{X}'(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ , полученную заменой переменных формулы  $\alpha_1, \dots, \alpha_n$  независимыми переменными  $\alpha_1, \dots, \alpha_n$  и логических операций  $\supset, \wedge, \vee, \neg, \varphi$  соответствующими функциями матрицы.

Функцию матрицы  $\mathfrak{M}$  назовем тождественной, если она принимает всегда выделенное значение  $\beta_{\mathfrak{M}}$ .

**О п р е д е л е н и е 1.** Матрица  $\mathfrak{M}$  есть модель исчисления  $G^\varphi$ , если функция матрицы  $\mathfrak{X}'(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ , соответствующая доказуемой в исчислении  $G^\varphi$  формуле  $\mathfrak{X}(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ , тождественна в матрице  $\mathfrak{M}$ . Матрица  $\mathfrak{M}$  есть точная модель исчисления  $G^\varphi$ , если 1)  $\mathfrak{M}$  есть модель исчисления  $G^\varphi$ ; 2) каждой тождественной в матрице  $\mathfrak{M}$  функции  $\mathfrak{X}'(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$  соответствует формула  $\mathfrak{X}(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ , доказуемая в исчислении  $G^\varphi$ .

**О п р е д е л е н и е 2.** Пусть  $\mathfrak{M} = [A_{\mathfrak{M}}, \{\beta_{\mathfrak{M}}\}]$  есть модель исчисления  $G^\varphi$ . Пусть  $A_{\mathfrak{M}'}$  — такое подмножество множества  $A_{\mathfrak{M}}$ , что функции матрицы  $\mathfrak{M}$ , определенные на сумме множеств  $A_{\mathfrak{M}'} + \{\beta_{\mathfrak{M}}\}$ , принимают значения из этого же множества. Очевидно, что тогда мы получаем матрицу  $\mathfrak{M}' = [A_{\mathfrak{M}'}, \{\beta_{\mathfrak{M}}\}]$  с теми же функциями, что и у матрицы  $\mathfrak{M}$ . Матрица  $\mathfrak{M}'$  называется подмоделью модели  $\mathfrak{M}$ .

Обычным образом определяется изоморфизм двух матриц  $\mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2$  (или моделей  $\mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2$ ). Из определений 1 и 2 получаем две леммы.

**Л е м м а 1.** Если матрица  $\mathfrak{M}$  есть модель исчисления  $G^\varphi$ , а матрица  $\mathfrak{M}'$  — подмодель модели  $\mathfrak{M}$ , то матрица  $\mathfrak{M}'$  есть также модель исчисления  $G^\varphi$ .

**Л е м м а 2.** Пусть матрица  $\mathfrak{M}_1$  есть модель исчисления  $G_1^\varphi$ , матрица  $\mathfrak{M}_2$  — модель исчисления  $G_2^\varphi$ . Если матрицы  $\mathfrak{M}_1$  и  $\mathfrak{M}_2$  изоморфны, то  $\mathfrak{M}_1$  есть модель исчисления  $G_2^\varphi$ , а  $\mathfrak{M}_2$  есть модель исчисления  $G_1^\varphi$ .

Построим точную модель произвольного исчисления  $G^\varphi$ , которую назовем естественной моделью. Множество формул исчисления  $G^\varphi$  разбивается на классы эквивалентных формул (формулы  $\mathfrak{X}_1$  и  $\mathfrak{X}_2$  эквивалентны, если в исчислении доказуемы формулы  $\mathfrak{X}_1 \supset \mathfrak{X}_2, \mathfrak{X}_2 \supset \mathfrak{X}_1$ ). Обозначим класс формул, эквивалентных формуле  $\mathfrak{X}$ , через  $\tilde{\mathfrak{X}}$ , а совокупность классов эквивалентных формул исчисления  $G^\varphi$  через  $\tilde{G}^\varphi$ . Определим теперь матрицу  $\mathfrak{E}$ . Множество элементов матрицы  $\mathfrak{E}$  есть класс  $\tilde{G}^\varphi$ . Функции  $\boxplus_{\mathfrak{E}}$ \* определяются так:  $(\tilde{\mathfrak{X}}_1 \boxplus_{\mathfrak{E}} \tilde{\mathfrak{X}}_2) = \widetilde{(\mathfrak{X}_1 \boxplus \mathfrak{X}_2)}$ , аналогично определяются матричные функции  $\neg_{\mathfrak{E}}, \varphi_{\mathfrak{E}}$ . Очевидно, что матрица  $\mathfrak{E}$  есть точная модель исчисления  $G^\varphi$  с выделенным элементом  $\tilde{1}$ \*\*.

Конечную совокупность формул

$$\{\varphi(0), \varphi(1), \varphi(\varphi(0)), \varphi(\varphi(1)), \varphi(a \vee \neg a)\}$$

вместе с их отрицаниями и двойными отрицаниями назовем основным множеством. Непустое подмножество основного множества формул назовем

\*  $\boxplus$  обозначает бинарную логическую операцию  $\supset, \wedge, \vee$ .

\*\*  $\tilde{1}$  есть обозначение формулы  $a \supset a$ , а  $0$  — формулы  $a \wedge \neg a$ .



выбором случая. Пусть  $\{X_1, \dots, X_k\}$  — конечный класс формул. Добавим к аксиомам исчисления  $G^\varphi$  аксиомы  $X_1, \dots, X_k$ . Полученное исчисление, являющееся расширением исчисления  $G^\varphi$ , обозначим через  $G^\varphi[X_1, \dots, X_k]$ .

**О п р е д е л е н и е 3.** Класс выборов случая  $\{X_i\}$  ( $1 \leq i \leq n$ ) назовем полным, если, каково бы ни было непротиворечивое исчисление  $H^\varphi$ , найдется выбор случая  $X_{i_0} = \{X_1, \dots, X_p\}$  ( $1 \leq i_0 \leq n$ ) такой, что исчисление  $H^\varphi[X_1, \dots, X_p]$  непротиворечиво.

**Л е м м а 3.** Пусть  $X$  — формула из основного множества,  $H^\varphi$  — произвольное непротиворечивое исчисление. Тогда одно из двух исчислений  $H^\varphi[\neg X]$ ,  $H^\varphi[\neg \neg X]$  непротиворечиво.

С помощью леммы 3 и аксиомы однозначности строится полный класс выборов случая

$$\{X_i\} \quad (1 \leq i \leq 15, \quad (1)$$

элементы которого следующие:

$$\begin{aligned} X_1 &= \{\varphi(0), \varphi(1), \varphi(a \vee \neg a)\}; & X_2 &= \{\varphi(0), \varphi(1), \neg \neg \varphi(a \vee \neg a)\}; \\ X_3 &= \{\varphi(0), \neg \neg \varphi(1), \varphi(\varphi(1))\}; & X_4 &= \{\varphi(0), \neg \neg \varphi(1), \varphi(\varphi(1))\}; \\ X_5 &= \{\neg \varphi(0), \varphi(1), \varphi(a \vee \neg a)\}; & X_6 &= \{\neg \varphi(0), \varphi(1), \neg \neg \varphi(a \vee \neg a)\}; \\ X_7 &= \{\neg \varphi(0), \neg \varphi(1), \neg \varphi(a \vee \neg a)\}; & X_8 &= \{\neg \varphi(0), \neg \neg \varphi(1), \varphi(\varphi(1))\}; \\ X_9 &= \{\neg \varphi(0), \neg \neg \varphi(1), \neg \neg \varphi(\varphi(1))\}; & X_{10} &= \{\neg \neg \varphi(0), \varphi(1), \varphi(\varphi(0))\}; \\ X_{11} &= \{\neg \neg \varphi(0), \neg \neg \varphi(1), \varphi(\varphi(0))\}; & X_{12} &= \{\neg \neg \varphi(0), \neg \varphi(1), \neg \varphi(\varphi(0))\}; \\ X_{13} &= \{\neg \neg \varphi(0), \varphi(1), \neg \neg \varphi(\varphi(0))\}; & X_{14} &= \{\neg \neg \varphi(0), \neg \neg \varphi(1), \\ & & & \neg \neg \varphi(\varphi(0)), \neg \neg \varphi(\varphi(1))\}; \\ X_{15} &= \{\neg \varphi(0), \neg \varphi(1), \neg \varphi(a \vee \neg a)\}. \end{aligned}$$

Построенный полный класс выборов случая (1) дает возможность доказать следующую теорему:

**Т е о р е м а 1.** Пусть  $H^\varphi$  — произвольное непротиворечивое исчисление. Найдется исчисление  $H_i^\varphi$  ( $1 \leq i \leq 15$ ) такое, что все аксиомы  $H^\varphi$  выводимы в исчислении  $H_i^\varphi$ .

Наметим схему доказательства теоремы 1. Пусть  $H^\varphi$  — произвольное непротиворечивое исчисление. Среди элементов полного выбора случаев (1) на основании определения 3 найдется выбор случая  $X_i = \{X_1, \dots, X_k\}$  такой, что исчисление  $H^\varphi[X_1, \dots, X_k]$  непротиворечиво. Пусть  $\mathfrak{E}$  — его естественная модель. С помощью аксиомы однозначности и аксиом  $X_1, \dots, X_k$  находится подмодель  $\mathfrak{E}'$  модели  $\mathfrak{E}$ , содержащая три элемента  $\{\bar{0}, \bar{1}, \bar{\mathfrak{B}}\}$ , где  $\mathfrak{B}$  — одна из формул  $\varphi(0), \varphi(1), \varphi(a \vee \neg a), a \vee \neg a$ . Каждое из исчислений  $H_i^\varphi$  ( $1 \leq i \leq 15$ ) имеет точную модель из трех элементов  $\{\bar{l}, \bar{u}, \bar{o}\}$ . Модель  $\mathfrak{E}'$  оказывается изоморфной точной модели одного из исчислений  $H_i^\varphi$ . Следовательно, на основании леммы 2, исчисление  $H^\varphi[X_1, \dots, X_k]$  имеет моделью точную модель некоторого исчисления  $H_i^\varphi$ . В силу полноты исчисления  $H_i^\varphi$  все аксиомы исчисления  $H^\varphi$  выводимы в исчислении  $H_i^\varphi$ .

**С л е д с т в и е.** Если исчисление  $H^\varphi$  непротиворечивое и полное, то найдется исчисление  $H_i^\varphi$  такое, что классы доказуемых формул исчислений  $H^\varphi$ ,  $H_i^\varphi$  совпадают.

**Т е о р е м а 2.** Пусть  $T^\varphi$  — произвольное непротиворечивое конструктивное исчисление высказываний с дополнительной операцией. Най-

дётся исчисление  $H_i^\varphi$  ( $1 \leq i \leq 15$ ) такое, что все аксиомы исчисления  $T^\varphi$  выводимы в исчислении  $H^\varphi$ .

Для доказательства теоремы 2 используется понятие непротиворечивости исчисления  $T^\varphi$  относительно исчисления  $H$ . Исчисление  $T^\varphi$  непротиворечиво относительно исчисления  $H$ , если каждая формула чистой логики выводимая в исчислении  $T^\varphi$ , выводима и в исчислении  $H$ .

Исчисление  $T^\varphi$  расширяется с помощью некоторого выбора случая до исчисления  $T^\varphi [x_1, \dots, x_q]$ , непротиворечивого относительно  $H$ , и далее проводится рассуждение, аналогичное данному в теореме 1.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
электрификации сельского хозяйства

Поступило  
28 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Я. С. Сметанич, Тр: Моск. матем. общ., 9, 357 (1960). <sup>2</sup> Б. Ю. Пильчак, Укр. матем. журн., 4, 174 (1952).

В. Х. ХАРАСАХАЛ

ОБ ОДНОМ МЕТОДЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ СИСТЕМ  
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ  
С КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКИМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 7 III 1961)

Рассмотрим систему уравнений

$$\frac{dx_s}{dt} = \sum_{k=1}^n P_{sk} x_k \quad (s = 1, \dots, n), \quad (1)$$

где  $P_{sk} = P_{sk}(t)$  — квазипериодические функции с общим частотным базисом  $\beta_1, \dots, \beta_m$ . Тем самым  $P_{sk}(t) = F_{sk}(t, \dots, t)$ , где  $F_{sk}(u_1, \dots, u_m)$ , непрерывные периодические функции по переменным  $u_k$  с периодами  $\omega_k = 2\pi/\beta_k$  (1). Составим систему

$$\sum_{k=1}^m \frac{\partial x_s}{\partial u_k} = \sum_{i=1}^n F_{si}(u_1, \dots, u_m) x_i = A_s \quad (s = 1, \dots, n). \quad (2)$$

Так как система (2) эквивалентна уравнению

$$\sum_{k=1}^m \frac{\partial z}{\partial u_k} + \sum_{s=1}^n A_s \frac{\partial z}{\partial x_s} = 0,$$

то ее решения существуют, если существуют первые интегралы системы

$$du_1 = \dots = du_m = \frac{dx_1}{A_1} = \dots = \frac{dx_n}{A_n}.$$

Если  $x_s(u_1, \dots, u_m)$  — некоторое решение системы (2), то на диагонали  $u_1 = \dots = u_m = t$  оно дает решение  $x_s(t, \dots, t)$  системы (1). Наоборот, если  $x_s(t)$  — произвольное решение системы (1), то через него проходит и притом бесконечное множество решений системы (2). Очевидно, всегда можно выбрать такие решения системы уравнений (2), чтобы на диагонали они давали фундаментальную систему решений уравнений (1).

Пользуясь периодичностью коэффициентов  $F_{sk}$  системы (2), мы установим в одном случае аналитический вид решений системы уравнений (1).

Пусть

$$x_{1k}(u_1, \dots, u_m), \dots, x_{nk}(u_1, \dots, u_m) \quad (k = 1, \dots, n) \quad (3)$$

и решений системы уравнений (2) таких, что диагональные функции

$$x_{1k}(t, \dots, t), \dots, x_{nk}(t, \dots, t) \quad (k = 1, \dots, n)$$

представляют фундаментальную систему решений уравнений (1). Тогда всякое решение системы уравнений (1) имеет вид

$$x_s(t, \dots, t) = c_1 x_{s1}(t, \dots, t) + \dots + c_n x_{sn}(t, \dots, t) \quad (s = 1, \dots, n), \quad (4)$$

где  $c_k$  — постоянные.



Если в функциях (3) какого-нибудь решения системы уравнений (2) заменить все  $u_j$  на  $u_j + \omega_j$ , то, в силу периодичности коэффициентов  $F_{sk}$ , снова получим решение системы (2).

Диагональные функции  $x_{sk}(t + \omega_1, \dots, t + \omega_m)$  от вновь полученного решения системы (2) будут представлять собой решение системы (1). Поэтому на основании (4) имеем

$$x_{sk}(t + \omega_1, \dots, t + \omega_m) = a_{1k} x_{s1}(t, \dots, t) + \dots + a_{nk} x_{sn}(t, \dots, t) \\ (s, k = 1, \dots, n),$$

где  $a_{sk}$  — некоторые постоянные.

Заметим, что если (3) суть  $n$  решений системы (2), то функции

$$x_s(u_1, \dots, u_m) = A_1 x_{s1}(u_1, \dots, u_m) + \dots + A_n x_{sn}(u_1, \dots, u_m) \quad (5) \\ (s = 1, \dots, n)$$

также решение системы (2). Здесь  $A_k = A_k(u_2 - u_1, \dots, u_m - u_1)$  — произвольные дифференцируемые функции своих аргументов.

Если в (5) увеличить все аргументы на периоды  $\omega_k$ , то функции  $A_k$  в общем случае изменятся.

В дальнейшем будем предполагать, что система (1) такова, что из соотношения (4) вытекает соотношение

$$x_s(t + \omega_1, \dots, t + \omega_m) = \\ = c_1 x_{s1}(t + \omega_1, \dots, t + \omega_m) + \dots + c_n x_{sn}(t + \omega_1, \dots, t + \omega_m)$$

с теми же самыми постоянными  $c_k$ . Это условие будем называть условием (а).

Легко привести примеры линейных систем с квазипериодическими коэффициентами, которые удовлетворяют условию (а).

Будем искать такое частное решение  $y_k$  системы (1), удовлетворяющей условию (а), которое удовлетворяет соотношению

$$y_k(t + \omega_1, \dots, t + \omega_m) = \lambda y_k(t, \dots, t),$$

где  $\lambda \neq 0$  — некоторое постоянное. Получим, что  $\lambda$  должно быть корнем уравнения

$$|a - \lambda E| = 0, \quad (6)$$

где  $a$  — матрица, составленная из постоянных  $a_{sk}$ , и  $E$  — единичная матрица. Уравнение (6) будем называть характеристическим уравнением системы (1).

Заметим, что если система решений (3) уравнений (2) такова, что фундаментальная система решений системы уравнений (1) определяется начальными условиями:  $x_{sk}(0, \dots, 0) = 1$ , если  $s = k$ , и  $x_{sk}(0, \dots, 0) = 0$ , если  $s \neq k$ , то уравнение (6) можно записать в виде  $|X(\omega_1, \dots, \omega_m) - \lambda E| = 0$ , где  $X(u_1, \dots, u_m)$  — матрица, составленная из решений (3) системы (2).

Обычными методами легко доказываются положения:

I. Характеристическое уравнение (6) не изменится, если систему (1) подвергнуть неособенному линейному преобразованию с квазипериодическими коэффициентами с общим частотным базисом  $\beta_1, \dots, \beta_m$ .

II. Корни  $\lambda_k$  характеристического уравнения (6) не зависят от выбора фундаментальной системы решений системы уравнений (1).

III. Каждому корню  $\lambda_k$  характеристического уравнения (6) соответствует решение уравнений (1) вида

$$x_s(t) = \Phi_s(t) e^{\alpha_k t} \quad (s = 1, \dots, n),$$

где  $\Phi_s(t)$  — квазипериодические функции и  $\alpha_k = \frac{\delta_1 + \dots + \delta_m}{\omega_1 \delta_1 + \dots + \omega_m \delta_m} \ln \lambda_k$ ;

$\delta_k$  — некоторые постоянные, среди которых могут быть равные нулю.

Таким образом, в случае различных корней уравнения (6) общее решение системы (1) имеет вид

$$x_s(t) = c_1 e^{\alpha_1 t} \Phi_{s1}(t) + \dots + c_n e^{\alpha_n t} \Phi_{sn}(t) \quad (s = 1, \dots, n),$$

где  $c_k$  — произвольные постоянные.

Рассмотрим случай кратных корней уравнения (6). Пусть матрица  $a$  имеет элементарные делители

$$(\lambda - \lambda_1)^{q_1}, \dots, (\lambda - \lambda_p)^{q_p},$$

где  $q_1 + \dots + q_p = n$ . Величины  $\lambda_1, \dots, \lambda_p$  при этом не обязательно различны. В этом случае получаем  $p$  групп решений.

Например, группа, отвечающая корню  $\lambda_1$ , имеет вид

$$x_{k1}(t) = e^{\alpha_1 t} \Phi_{k1}(t),$$

$$x_{k2}(t) = e^{\alpha_1 t} \left[ \Phi_{k2}(t) + \frac{r_1(t)}{\lambda_1} \Phi_{k1}(t) \right],$$

$$\dots$$

$$x_{kq_1}(t) = e^{\alpha_1 t} \left[ \Phi_{kq_1}(t) + \frac{r_1(t)}{\lambda_1} \Phi_{kq_1-1}(t) + \dots + \frac{r_{q_1-1}(t)}{\lambda_1^{q_1-1}} \Phi_{k1}(t) \right]$$

$$(k = 1, \dots, n),$$

где

$$r_1(t) = g(t, \dots, t), \quad g(u_1, \dots, u_m) = \frac{\delta_1 u_1 + \dots + \delta_m u_m}{\omega_1 \delta_1 + \dots + \delta_m \omega_m},$$

$$r_k(t) = \frac{g(g-1) \dots (g-k+1)}{k!}.$$

Таким образом, результаты Флоке <sup>(2)</sup> полностью распространяются на случай квазипериодических коэффициентов.

Заметим, что если система (1) удовлетворяет условию (а), то и присоединенная к ней система удовлетворяет этому условию.

Отсюда, в частности, следует:

IV. Система уравнений (1) при помощи неособенной линейной подстановки с квазипериодическими коэффициентами может быть приведена к системе с постоянными коэффициентами.

Таким образом, система уравнений (1) с квазипериодическими коэффициентами, удовлетворяющая условию (а), ведет себя так же, как система уравнений с периодическими коэффициентами.

Указанный метод исследования может быть применен и к линейным системам с почти-периодическими коэффициентами с целыми частотными базисами.

Выражаю глубокую благодарность проф. Б. М. Левитану, указаниями которого я пользовался в этой работе.

Поступило  
1 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. М. Левитан, Почти-периодические функции, 1953. <sup>2</sup> M. G. Floquet, Ann. sci. de l'École norm. sup., 12 (1883).

А. В. ШТРАУС

# О НЕКОТОРЫХ СЕМЕЙСТВАХ РАСШИРЕНИЙ СИММЕТРИЧЕСКОГО ОПЕРАТОРА

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 17 III 1961)

В настоящей заметке изучаются некоторые вопросы теории расширения симметрических операторов, примыкающие к спектральной теории и связанные с результатами М. А. Наймарка ((<sup>1</sup>), см. также (<sup>2</sup>)). На этой основе рассматривается сингулярная краевая задача для уравнения  $l[y] - \lambda y = 0$  с краевыми условиями, зависящими аналитически от  $\lambda$ , где  $l[y]$  — формально самосопряженное обыкновенное дифференциальное выражение четного порядка. К краевым задачам такого типа приводит, в частности, применение метода Фурье при изучении колебаний части консервативной системы. Появление параметра  $\lambda$  в краевых условиях связано с тем, что эти условия могут зависеть от такой, например, частотной характеристики остальной части системы, как ее динамическая податливость.

1. Пусть  $A$  — замкнутый симметрический оператор в гильбертовом пространстве  $H$  с плотной областью определения  $D_A$ . Рассмотрим уравнение

$$\tilde{A}\tilde{f} - \lambda\tilde{f} = 0, \quad (1)$$

где  $\tilde{A}$  — какой-либо самосопряженный оператор в гильбертовом пространстве  $\tilde{H} \supset H$ , являющийся расширением оператора  $A$ . Предположим, что требуется найти не сами собственные элементы оператора  $\tilde{A}$ , а лишь их проекции на  $H$ . Пусть  $P$  и  $\tilde{P}$  — операторы ортогонального проектирования в  $\tilde{H}$  на подпространства  $H$  и  $\tilde{H} \ominus H$  соответственно. Обозначим через  $\mathfrak{B}_\lambda$  при любом комплексном  $\lambda$  многообразие всех  $\tilde{f} \in D_{\tilde{A}}$ , для которых  $\tilde{P}(\tilde{A} - \lambda E)\tilde{f} = 0$ . Определим оператор  $B_\lambda$  в  $H$ , полагая  $D_{B_\lambda} = P\mathfrak{B}_\lambda$ ,  $B_\lambda P\tilde{f} = P\tilde{A}\tilde{f}$  ( $\tilde{f} \in \mathfrak{B}_\lambda$ ). Это определение корректно, и при любом комплексном  $\lambda$  имеем  $A \subset B_\lambda \subset A^*$ . Условимся говорить, что так определенное семейство операторов  $B_\lambda$ , зависящих от комплексного параметра  $\lambda$ , индуцируется в  $H$  самосопряженным расширением  $\tilde{A}$  оператора  $A$ .

Справедливо следующее предположение: при любом комплексном  $\lambda$  совокупность всех решений  $\tilde{f}$  уравнения

$$B_\lambda^* f - \lambda f = 0 \quad (2)$$

совпадает с совокупностью всевозможных элементов  $P\tilde{f}$ , где  $\tilde{f}$  удовлетворяет уравнению (1) при том же  $\lambda$  \*.

Итак, если нас интересуют лишь проекции собственных элементов оператора  $\tilde{A}$  на  $H$ , то уравнение (1) можно заменить уравнением (2). Поэтому необязательно предполагать известным оператор  $\tilde{A}$ , а достаточно задать индуцируемое им в  $H$  семейство  $B_\lambda$ . Естественно возникает вопрос о внут-

\* Отсюда следует, что при невещественном  $\lambda$  уравнение (2) имеет только нулевое решение.



ренной характеристике семейств  $B_\lambda$ , которые индуцируются в  $H$  различными самосопряженными расширениями заданного симметрического оператора  $A$ .

При любом вещественном  $\lambda$  оператор  $B_\lambda$  является симметрическим. При любом не вещественном  $\lambda$  оператор  $B_\lambda - \lambda E$  обладает ограниченным обратным, который определен на всем  $H$ , и для любого  $h \in H$

$$(B_\lambda - \lambda E)^{-1}h = P(\tilde{A} - \lambda E)^{-1}h \quad (\text{Im } \lambda \neq 0). \quad (3)$$

Согласно формуле (3) оператор  $(B_\lambda - \lambda E)^{-1}$  при любом не вещественном  $\lambda$  совпадает с обобщенной резольвентой  $R_\lambda$  оператора  $A$ , порожденной самосопряженным расширением  $\tilde{A}$  (см., например, <sup>(2)</sup>, стр. 377).

Обозначим через  $\mathfrak{M}_\mu$  при любом не вещественном  $\mu$  дефектное подпространство оператора  $A$ , состоящее из всех решений уравнения  $A^* \varphi - \mu \varphi = 0$ . Если  $F$  — какой-либо линейный оператор с областью определения  $D_F = \mathfrak{M}_\mu$  и с областью значений в  $\mathfrak{M}_{\bar{\mu}}$ , то через  $A_F$  обозначим оператор в  $H$  с областью определения  $D_{A_F} = D_A + (F - E) \mathfrak{M}_\mu$ , удовлетворяющий соотношению  $A \subset A_F \subset A^*$ .

Полученная автором (<sup>(3)</sup>, теорема 7) формула всех обобщенных резольвент симметрического оператора позволяет следующим образом описать всевозможные семейства  $B_\lambda$  для не вещественных  $\lambda$ .

**Теорема 1.** Семейство операторов  $B_\lambda$ , зависящих от не вещественного параметра  $\lambda$ , индуцируется в  $H$  некоторым самосопряженным расширением оператора  $A$  тогда и только тогда, когда  $B_\lambda$  допускает представление

$$B_\lambda = \begin{cases} A_F(\lambda) & \text{при } \text{Im } \lambda \cdot \text{Im } \lambda_0 > 0, \\ A_{F^*(\bar{\lambda})} & \text{при } \text{Im } \lambda \cdot \text{Im } \lambda_0 < 0, \end{cases} \quad (4)$$

где  $\lambda_0$  — фиксированное не вещественное число;  $F(\lambda)$  — некоторый линейный оператор из  $\mathfrak{M}_{\lambda_0}$  в  $\mathfrak{M}_{\bar{\lambda}_0}$ , зависящий от  $\lambda$  и удовлетворяющий следующим условиям: 1)  $\|F(\lambda)\| \leq 1$  ( $\text{Im } \lambda \cdot \text{Im } \lambda_0 > 0$ ); 2)  $F(\lambda)$  есть аналитическая операторная функция от  $\lambda$  в полуплоскости ( $\text{Im } \lambda \cdot \text{Im } \lambda_0 > 0$ ).

Этот результат не дает описания семейства  $B_\lambda$  для вещественных значений  $\lambda$ , которые представляют особый интерес, так как лишь при таких  $\lambda$  уравнение (2) может иметь ненулевые решения.

Принимая во внимание формулу (3), нетрудно доказать, что операторная функция  $B_\lambda$  комплексного параметра  $\lambda$  непрерывна в любой не вещественной точке  $\mu$  в следующем смысле: при  $\lambda \rightarrow \mu$  разрыв между графиками операторов  $B_\lambda$  и  $B_\mu$  стремится к нулю\*. В точках вещественной оси операторная функция  $B_\lambda$  не всегда непрерывна. Следующая теорема дает полное описание тех операторных функций  $B_\lambda$ , которые оказываются непрерывными во всей комплексной плоскости.

**Теорема 2.** Пусть  $A$  — замкнутый симметрический оператор в  $H$  с равными дефектными числами. Семейство операторов  $B_\lambda$  индуцируется в  $H$  некоторым самосопряженным расширением оператора  $A$ , и  $B_\lambda$  является непрерывной операторной функцией параметра  $\lambda$  во всей комплексной плоскости тогда и только тогда, когда операторная функция  $F(\lambda)$ , входящая в формулу (4), в дополнение к условиям 1) и 2) теоремы 1 удовлетворяет также следующим: 3)  $F(\lambda)$  — непрерывная в смысле равномерной сходимости операторная функция параметра  $\lambda$  в замкнутой полуплоскости ( $\text{Im } \lambda \cdot \text{Im } \lambda_0 \geq 0$ ); 4) при любом вещественном  $\lambda$   $F(\lambda)$  есть изометрический оператор, отображающий  $\mathfrak{M}_{\lambda_0}$  на  $\mathfrak{M}_{\bar{\lambda}_0}$ . При выполнении всех этих условий формула (4) остается справедливой и для любого вещественного  $\lambda$ , т. е.  $B_\lambda = A_{F(\lambda)} = A_{F^*(\lambda)} \quad (\text{Im } \lambda = 0)$ .

\* Определение разрыва двух линейных многообразий приводится, например, в <sup>(2)</sup>, стр. 105—108.

2. Пусть  $l[y]$  — формально самосопряженное обыкновенное дифференциальное выражение порядка  $2n$  с вещественными коэффициентами, удовлетворяющими в промежутке  $(a, b)$  условиям локальной суммируемости. Выражением  $l[y]$  порождается в пространстве  $\mathcal{L}^2(a, b)$  замкнутый симметрический дифференциальный оператор  $\mathcal{L}$  с минимальной областью определения  $(^2)$ . Предположим, что конец  $a$  регулярен,  $b$  сингулярен и что оператор  $\mathcal{L}$  имеет индекс дефекта  $(n, n)$ . Если  $y(x)$  — функция, для которой выражение  $l[y]$  имеет смысл, то через  $\hat{y}(x)$  обозначим векторную функцию  $(y(x), y^{[1]}(x), \dots, y^{[2n-1]}(x))$ , где  $y^{[k]}(x)$  есть квазипроизводная порядка  $k$ , и будем рассматривать  $\hat{y}(x)$  как матрицу-столбец. Квадратную матрицу  $J = \|e_{ik}\|_1^{2n}$  определим равенствами:  $e_{ik} = 0$  при  $i + k \neq 2n + 1$ ;  $e_{ik} = \text{sgn}(i - k)$  при  $i + k = 2n + 1$  ( $i, k = 1, 2, \dots, 2n$ ).

Введем в рассмотрение класс  $K$  всевозможных матричных функций  $U(\lambda)$  комплексного параметра  $\lambda$ , составленных из  $n$  строк и  $2n$  столбцов и удовлетворяющих следующим условиям: а)  $U(\lambda)$  есть мероморфная функция от  $\lambda$ , не имеющая особенностей на вещественной оси; б) при любом не вещественном  $\lambda$ , отличном от полюсов функции  $U(\lambda)$ ,  $\frac{1}{\lambda - \bar{\lambda}} U(\lambda) J U^*(\lambda) \leq 0$ ; в) ранг матрицы  $U(\lambda)$  при любом  $\lambda$ , отличном от ее полюсов, равен  $n$ .

С помощью теоремы 2 доказывается следующее предложение:

**Т е о р е м а 3.** Пусть  $U(\lambda)$  — произвольная матричная функция из класса  $K$  и при любом  $\lambda$ , отличном от ее полюсов, оператор  $B_\lambda$  в  $\mathcal{L}^2(a, b)$  определяется как часть оператора  $\mathcal{L}^*$ , заданная на многообразии  $D_{B_\lambda}$  всех  $y(x) \in D_{\mathcal{L}^*}$ , которые удовлетворяют краевому условию  $U(\lambda) \hat{y}(a) = 0$ . Тогда семейство  $B_\lambda$  индуцируется в  $\mathcal{L}^2(a, b)$  некоторым самосопряженным расширением оператора  $\mathcal{L}$  и операторная функция  $B_\lambda$ , доопределенная соответствующим образом в полюсах функции  $U(\lambda)$ , непрерывна во всей комплексной плоскости. Обратное, если семейство операторов  $B_\lambda$  индуцируется в  $\mathcal{L}^2(a, b)$  некоторым самосопряженным расширением оператора  $\mathcal{L}$  и операторная функция  $B_\lambda$  непрерывна во всей комплексной плоскости, то в классе  $K$  существует матричная функция  $U(\lambda)$ , с помощью которой семейство  $B_\lambda$  определяется указанным выше образом.

Рассмотрим краевую задачу:

$$l[y] - \lambda y = 0; \quad (5)$$

$$U(\lambda) \hat{y}(a) = 0; \quad (6)$$

$$y(x) \in \mathcal{L}^2(a, b), \quad (7)$$

где  $U(\lambda)$  — какая-либо матричная функция из класса  $K^*$ . Эту задачу можно записать в виде уравнения

$$B_\lambda y - \lambda y = 0,$$

где  $B_\lambda$  — семейство расширений оператора  $\mathcal{L}$ , описанное в теореме 3. Пусть

$$z_1(x; \lambda), z_2(x; \lambda), \dots, z_n(x; \lambda) \quad (8)$$

линейно независимые решения уравнения (5), удовлетворяющие краевому условию (6), определенные для всех вещественных значений параметра  $\lambda$  и непрерывные относительно  $\lambda$  на всей вещественной оси. Матрицу-столбец, составленную из функций (8), обозначим через  $z(x; \lambda)$ , а через  $z'(x; \lambda)$  — транспонированную однострочную матрицу.

\* Аналогичная краевая задача для уравнения второго порядка изучалась в  $(^4)$ .

**Теорема 4.** Для любой функции  $f(x) \in \mathcal{L}^2(a, b)$  имеет место разложение

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} z'(x; \sigma) dS(\sigma) \xi(f; \sigma), \quad (9)$$

где

$$\xi(f; \sigma) = \int_a^b f(S) \overline{z(S; \sigma)} ds, \quad (10)$$

а  $S(\sigma)$  — некоторая эрмитова матрица  $n$ -го порядка, являющаяся неубывающей функцией параметра  $\sigma$  ( $-\infty < \sigma < +\infty$ ); интегралы в формулах (9) и (10) сходятся соответственно в метриках  $\mathcal{L}^2(a, b)$  и  $\mathcal{L}_S^2(-\infty, +\infty)$  \*. При этом справедливо равенство

$$\int_a^b |f(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^*(f; \sigma) dS(\sigma) \xi(f; \sigma).$$

Из-за недостатка места мы не приводим здесь формул, дающих эффективное правило построения матричной функции  $S(\sigma)$ . Отметим, что собственные значения краевой задачи (5) — (7) совпадают с точками разрыва функции  $S(\sigma)$ , а собственное подпространство, соответствующее собственному значению  $\lambda = \sigma$ , имеет размерность, равную рангу матрицы  $S(\sigma + 0) - S(\sigma - 0)$ .

Формула (9) является реализацией абстрактного разложения  $f = \int_{-\infty}^{+\infty} dE_t f$  ( $f \in H$ ), где  $E_t$  ( $-\infty < t < +\infty$ ) — спектральная функция симметрического оператора  $A$  в  $H$ , связанная со спектральной функцией  $\tilde{E}_t$  ( $-\infty < t < +\infty$ ) самосопряженного оператора  $\tilde{A} \supset A$  в  $\tilde{H} \supset H$  формулой М. А. Наймарка (см., например, (2), стр. 370—372)  $E_t f = P \tilde{E}_t f$  ( $f \in H$ ). В рассматриваемом здесь случае  $H = \mathcal{L}^2(a, b)$ ,  $A = \mathcal{L}$ , а оператор  $\tilde{A}$ , который не предполагается известным, индуцирует в  $\mathcal{L}^2(a, b)$  семейство операторов  $B_\lambda \supset \mathcal{L}$ , определяемых с помощью краевых условий (6).

Поступило  
9 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. А. Наймарк, Изв. АН СССР, сер. матем., 4, № 3, 277 (1940). <sup>2</sup> Н. И. Ахиезер, И. М. Глазман, Теория линейных операторов в гильбертовом пространстве, М.—Л., 1950. <sup>3</sup> А. В. Штраус, Изв. АН СССР, сер. матем., 18, № 1, 51 (1954). <sup>4</sup> А. В. Штраус, Изв. АН СССР, сер. матем., 20, № 6, 783 (1956).

\*  $\mathcal{L}_S^2(-\infty, +\infty)$  есть гильбертово пространство  $n$ -мерных векторных функций  $\eta(\sigma) = (\eta_1(\sigma), \eta_2(\sigma), \dots, \eta_n(\sigma))$  ( $-\infty < \sigma < +\infty$ ), рассматриваемых как матрицы-столбцы, скалярное произведение определяется формулой  $(\eta, \chi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi^*(\sigma) dS(\sigma) \eta(\sigma)$ .



# КИБЕРНЕТИКА И ТЕОРИЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ

М. Н. ВАЙНЦВАЙГ

## О МОЩНОСТИ СХЕМ ИЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

(Представлено академиком А. И. Бергом 10 VIII 1960)

Одной из основных задач кибернетики является задача синтеза управляющих систем. Специфика этой задачи зависит существенным образом от выбора класса управляющих систем, а также от способа оценки их сложности. В настоящей работе в качестве изучаемого класса управляющих систем взят класс схем из функциональных элементов. За индекс простоты такой схемы выбрана некоторая величина, характеризующая функционирование схемы. В частности, это может быть средняя мощность схемы, максимальная мощность схемы, максимальное число одновременно возбужденных элементов и т. д. Исходя из этого индекса, вводится обычным образом функция Шеннона. Показано, что эта функция при изменении конечного базиса меняется в пределах от  $C_1 n$  до  $C_2 \frac{2^n}{n}$ , где  $C_1$  и  $C_2$  — некоторые константы, зависящие от базиса. Устанавливается, что эти оценки являются точными.

1. Будем рассматривать схемы  $S$  из функциональных элементов  $\mathcal{U}_i$ , принадлежащих некоторому множеству  $\mathcal{U} = \{\mathcal{U}_i\}$  и реализующих соответственно функции  $f_i(x_1, \dots, x_{k_i})$  алгебры логики. (Предполагается, что система функций  $\{f_i\}$  полна.) Каждому элементу  $\mathcal{U}_i$  и набору состояний его входов  $(\sigma_1, \dots, \sigma_{k_i})$  сопоставим число  $e_i(\sigma_1, \dots, \sigma_{k_i}) = e_i f_i(\sigma_1, \dots, \sigma_{k_i})$ , где  $e_i$  — положительная константа.

Рассмотрим некоторую схему  $S$  над базисом  $\mathcal{U}$ . Занумеруем все ее элементы. На выходе каждого  $\mathcal{U}_{ij}$  ( $j$ -й элемент  $i$ -го типа) реализуется некоторая функция  $\varphi_{ij}(\sigma_1, \dots, \sigma_n)$  состояний входных полюсов (входов) схемы, и, следовательно, элементу  $\mathcal{U}_{ij}$  и набору  $(\sigma_1, \dots, \sigma_n)$  будет сопоставлено число  $e_{ij}(\sigma_1, \dots, \sigma_n) = e_i \cdot \varphi_{ij}(\sigma_1, \dots, \sigma_n)$ .

Введем обозначение

$$E_{\mathcal{U}}(S, \sigma_1, \dots, \sigma_n) = \sum_{ij} e_{ij}(\sigma_1, \dots, \sigma_n).$$

В качестве индексов простоты схемы введем числа

$$E_{\mathcal{U}}(S) = \frac{1}{2^n} \sum_{(\sigma_1, \dots, \sigma_n)} E_{\mathcal{U}}(S, \sigma_1, \dots, \sigma_n), \quad E_{\mathcal{U}}^*(S) = \max_{(\sigma_1, \dots, \sigma_n)} E_{\mathcal{U}}(S, \sigma_1, \dots, \sigma_n).$$

Содержательно их можно интерпретировать, например, как среднюю и соответственно максимальную мощность схемы  $S$ .

Введем функции

$$E_{\mathcal{U}}(f) = \min_S E_{\mathcal{U}}(S), \quad E_{\mathcal{U}}^*(f) = \min_S E_{\mathcal{U}}^*(S),$$

минимум берется по всем схемам  $S$ , реализующим функцию  $f$ ;

$$E_{\mathcal{U}}(n) = \max_f E_{\mathcal{U}}(f), \quad E_{\mathcal{U}}^*(n) = \max_f E_{\mathcal{U}}^*(f),$$

максимум берется по всем функциям  $f$  от  $n$  аргументов. Так как все числа  $e_i$  конечны и поэтому не оказывают влияния на порядок функций  $E_{\mathfrak{A}}(n)$  и  $E_{\mathfrak{A}}^*(n)$ , то, для простоты, будем полагать  $e_i = 1$  ( $i = 1, 2, \dots$ ). В этом случае индекс простоты схемы  $S$  будет определяться числом ее возбужденных элементов\*.

2. Очевидно, что  $E_{\mathfrak{A}}(n) \leq E_{\mathfrak{A}}^*(n) \leq L_{\mathfrak{A}}(n)$ , где  $L_{\mathfrak{A}}(n)$  — наименьшее число такое, что любая функция  $f(x_1, \dots, x_n)$  алгебры логики от  $n$  аргументов может быть реализована схемой  $S$  над  $\mathfrak{A}$ , в которой число элементов не превосходит  $L_{\mathfrak{A}}(n)$ .

**Теорема 1.** Для любого базиса  $\mathfrak{A}$

$$E_{\mathfrak{A}}^*(n) \lesssim \frac{2^n}{n}.$$

В самом деле,  $L_{\mathfrak{A}}(n) \leq 2^n \cdot n$  (4) для любого базиса  $\mathfrak{A}$  и, значит,  $E_{\mathfrak{A}}^*(n) \leq 2^n / n$ .

**Теорема 2\*\*.** Для любого конечного базиса  $\mathfrak{A}$  найдется такая константа  $C > 0$ , зависящая от базиса, что

$$Cn \leq E_{\mathfrak{A}}(n).$$

**Доказательство.** Рассмотрим схему  $S$  над произвольным, но конечным базисом  $\mathfrak{A}$ , реализующую функцию  $x_1 + x_2 + \dots + x_n \pmod{2}$ . Эта схема обладает следующим свойством: для каждого фиксированного состояния любых  $n-1$  входов  $x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n$  схемы при изменении входа  $x_i$  меняется состояние выхода схемы, а следовательно, меняется состояние хотя бы одного элемента, непосредственно соединенного со входом  $x_i$ . Пусть  $k$  — максимальное число входов у элементов из  $\mathfrak{A}$ . Тогда каждый элемент схемы, а следовательно, и возбужденный, может быть непосредственно соединен не более чем с  $k$  входами схемы  $S$ . Отсюда получаем, что среднее число возбужденных элементов, непосредственно соединенных со входами схемы, не меньше  $n/2k$ , т. е. и подавно  $E_{\mathfrak{A}}(n) \geq \frac{n}{2k}$ .

Теорема доказана.

**3. Теорема 3.** Существует такой конечный базис  $\mathfrak{A}$ , что

$$E_{\mathfrak{A}}^*(n) < Cn,$$

где  $C$  — некоторая положительная константа\*\*\*.

**Доказательство.** Рассмотрим базис  $\mathfrak{A}'$ , содержащий следующие элементы:  $\mathfrak{A}_0$  реализует дизъюнкцию  $x \vee y$ ;  $\mathfrak{A}_1$  реализует отрицание  $x$ ;  $\mathfrak{A}_2$  реализует конъюнкцию  $x \& y$ .

\* Можно показать, что если каждому набору переменных приписана некоторая положительная вероятность поступления его на вход схемы, то все основные результаты остаются справедливыми.

\*\* Для бесконечного базиса теорема 2 неверна. Примером может служить базис  $\mathfrak{A}$ , состоящий из нейронов (1). В самом деле, в этом базисе любая конъюнкция вида  $x_1^n, \dots, x_n^n$  произвольной, но фиксированной длины  $n$  реализуется одним элементом, причем в многополоснике, реализующем все такие конъюнкции, при любом состоянии его входов будет возбужден в точности один элемент. Дизъюнкция любой длины также реализуется одним элементом. Следовательно, любая функция  $f(x_1, \dots, x_n)$  ( $n$  произвольно) может быть реализована схемой  $S$  над  $\mathfrak{A}$ , соответствующей ее представлению в совершенной д. н. ф. и имеющей, в силу сказанного, не более двух возбужденных элементов, т. е.  $E_{\mathfrak{A}}^*(n) \leq 2$ .

\*\*\* Можно показать, что если  $e_i = 1$  ( $i = 1, 2, \dots$ ), то для любого  $\varepsilon > 0$  найдется такой базис  $\mathfrak{A}$ , что  $E_{\mathfrak{A}}^*(n) < \varepsilon n$ ; если же  $e_i$  равно числу входов элемента  $\mathfrak{A}_i$ , то существует константа  $C$ , не зависящая от базиса, такая, что  $E_{\mathfrak{A}}(n) > Cn$ .

Лемма 1. Существует многополюсник  $S'$  над  $\mathfrak{A}$  с  $n$  входами и 2 выходами, реализующий все конъюнкции вида  $x_1^{\sigma_1}, \dots, x_n^{\sigma_n}$  и такой, что

$$E_{\mathfrak{A}'}^*(S') < 2n.$$

Доказательство будем вести индукцией по  $n$ . Для  $n = 1$  утверждение леммы справедливо. В самом деле, в этом случае многополюсник  $S'$  можно построить из одного элемента  $\mathfrak{A}_1$  и, следовательно  $E_{\mathfrak{A}'}^*(S') = 1 < 2n$ .

Допустим, что существует многополюсник  $S_1$  с  $n = n_1 - 1$  входами реализующий все конъюнкции длины  $n_1 - 1$  такой, что  $E_{\mathfrak{A}'}^*(S_1) < 2(n_1 - 1)$ . Докажем, что лемма верна для  $n = n_1$ . Будем дотраивать многополюсник  $S_1$  до  $S'$  следующим образом: 1) добавим к  $S_1$  вход  $x_{n_1}$ ; 2) элементом  $\mathfrak{A}_1$  реализуем  $\bar{x}_{n_1}$ ; 3) все конъюнкции длины  $n_1$  реализуем элементами  $\mathfrak{A}_2$ , заметив, что  $x_1^{\sigma_1} \dots x_{n_1-1}^{\sigma_{n_1-1}} \cdot x_{n_1}^{\sigma_{n_1}} = A \cdot x_{n_1}^{\sigma_{n_1}}$ , где  $A$  — конъюнкция длины  $n_1 - 1$ ; 4) выходы соответствующих элементов  $\mathfrak{A}_2$  объявим выходами многополюсника  $S'$ .

Очевидно, при таком построении  $E_{\mathfrak{A}'}^*(S') = E_{\mathfrak{A}'}^*(S_1) + 2 < 2n_1 = 2n$ . Лемма доказана.

Лемма 2. Пусть схема  $S'$  имеет  $\mu$  выходов и реализует систему различных конъюнкций  $A_1, \dots, A_\mu$  ( $A_i = x_1^{\sigma_{i1}}, \dots, x_n^{\sigma_{in}}$ ). Тогда существует схема  $S''$  с  $\mu$  входами и одним выходом такая, что при соединении выходов схемы  $S'$  с соответствующими входами схемы  $S''$  получится схема  $S$ , реализующая  $\bigvee_{i=1}^{\mu} A_i$ . При этом

$$E_{\mathfrak{A}'}^*(S) \leq E_{\mathfrak{A}'}^*(S') + \lceil \log_2 \mu \rceil.$$

Доказательство. Из элементов  $\mathfrak{A}_0$  построим дерево длины  $\lceil \log_2 \mu \rceil$ . Это дерево имеет 1 выход,  $2^{\lceil \log_2 \mu \rceil} \geq \mu$  входов и  $2^{\lceil \log_2 \mu \rceil - 1} < \mu$  входных элементов. У некоторых входных элементов отождествим входы так, чтобы общее число входов было равно  $\mu$  (входы одного элемента нельзя отождествлять с входами другого). Входы дерева, полученные после отождествления, объявим входами схемы  $S''$ , выход дерева объявим выходом схемы  $S''$ . Так как все конъюнкции различны, то при любом наборе переменных может быть возбуждено не более одного входного элемента, и, следовательно, общее число возбужденных элементов в  $S''$  не превосходит  $\lceil \log_2 \mu \rceil$ , т. е.

$$E_{\mathfrak{A}_1}^*(S) \leq E_{\mathfrak{A}_1}^*(S') + \lceil \log_2 \mu \rceil.$$

Лемма доказана.

Доказательство теоремы. Представив любую функцию  $f(x_1, \dots, x_n)$  в виде совершенной д. н. ф. и заметив, что число  $\mu$  членов в ней не превосходит  $2^n$ , получим, в силу лемм 1 и 2,  $E_{\mathfrak{A}}(n) < 3n$  \*\*. Теорема доказана.

Теорема 4. Существует конечный базис  $\mathfrak{A}$  такой, что

$$E_{\mathfrak{A}}(n) \gtrsim C \frac{2^n}{n},$$

где  $C$  — некоторая положительная константа.

Доказательство. Введем следующие определения. Назовем путем от  $i$ -го входа к выходу схемы  $S$  над  $\mathfrak{A}$  любую последовательность элементов такую, что выход предыдущего элемента

\*  $\lceil r \rceil$  — минимальное целое число, не меньшее  $r$ .

\*\* Аналогично можно показать, что оценка эта верна для базиса И. И. Жегалкина (6)  $xy, x + y \pmod{2}, 1$



соединен с входом последующего, причем вход первого элемента соединен с  $i$ -м входом схемы  $S$ , а выход последнего является выходом схемы  $S$ . Схему назовем правильной, если через каждый ее элемент проходит хотя бы один путь от некоторого ее входа к выходу. Очевидно, что для всякой схемы  $S$ , реализующей функцию  $f(x_1, \dots, x_n)$ , можно построить правильную схему  $S'$ , реализующую ту же функцию и такую, что  $E_{\mathfrak{A}}(S) \geq E_{\mathfrak{A}}(S')$ .

Рассмотрим базис  $\mathfrak{A}''$ , состоящий из элемента, реализующего штрих Шеффера, т. е.  $x/y = \bar{x} \vee y$ . Схемы над этим базисом обладают следующим свойством: если на некотором пути предыдущий элемент не возбужден, то возбужден последующий. Рассмотрим правильную схему  $S$  над  $\mathfrak{A}''$ . В ней, очевидно, все элементы, кроме одного, имеют последующие. Пусть при некотором состоянии входов схема  $S$  имеет  $k$  невозбужденных элементов. Тогда, в силу двустепенности функции, число элементов, следующих за ними, не меньше  $\left\lceil \frac{k-1}{2} \right\rceil$ . Пусть  $L(S)$  — число элементов в  $S$ . Тогда число возбужденных элементов  $E(S)$  удовлетворяет условию

$$E(S) = L(S) - k \geq \frac{1}{3} L(S) - 1.$$

Оценка эта не зависит от состояния входов схемы  $S$ . Известно, что  $L_{\mathfrak{A}''}(n) \simeq \frac{2^n}{n}$  (2). Это соотношение остается справедливым, если ограничиться реализацией функций правильными схемами. Отсюда

$$E_{\mathfrak{A}''}(n) \gtrsim \frac{1}{3} \frac{2^n}{n}.$$

Теорема доказана \*.

4. Теорема 5. Для базиса  $\mathfrak{A}''' = \{\mathfrak{A}_0, \mathfrak{A}_1\}$ , где  $\mathfrak{A}_0$  реализует дизъюнкцию  $x \vee y$ ;  $\mathfrak{A}_1$  реализует отрицание  $\bar{x}$ ,

$$\sqrt{n} \cdot 2^{n/2} \gtrsim E_{\mathfrak{A}'''}^*(n) \geq E_{\mathfrak{A}'''}(n) \gtrsim 2^{n/2}.$$

Доказательство нижней оценки проводится аналогично тому, как это делалось в теореме 4; при этом используется существование функций от  $n$  аргументов таких, что схемы  $S$  над  $\mathfrak{A}'''$ , их реализующие, содержат не менее  $2^{n/2}$  элементов  $\mathfrak{A}_1$  \*\*. Доказательство верхней оценки проводится с помощью разложения  $f(x_1, \dots, x_n)$  по первым  $k$  аргументам с применением леммы 2.

Институт биологической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
5 III 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. К. Клини, Сб. Автоматы, ИЛ, 1956, стр. 15—67. <sup>2</sup> О. Б. Лупанов, Радиофизика, 1, № 1, 120 (1958). <sup>3</sup> О. Б. Лупанов, ДАН, 111, № 6, 1171 (1956). <sup>4</sup> D. E. Muller, Trans. I. R. E., EC-5, № 1, 15 (1956). <sup>5</sup> C. E. Shannon, Bell Syst. Techn. J., 28, № 1, 59 (1949). <sup>6</sup> И. И. Жегалкин, Матем. сборн., 35, № 3—4, 311 (1928).

\* Можно показать, что для базиса  $\mathfrak{A}''$

$$\frac{2}{3} \frac{2^n}{n} \gtrsim E_{\mathfrak{A}''}^*(n) \geq E_{\mathfrak{A}''}(n) \gtrsim \frac{1}{3} \frac{2^n}{n}.$$

Оценки таких же порядков имеют место для всех функций Шеффера.

\*\* Доказано О. Б. Лупановым методом, аналогичным изложенному в (5).

## КИБЕРНЕТИКА И ТЕОРИЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ

В. А. ВАСИЛЕНКО

# О ВОЗМОЖНОСТИ ОБОБЩЕНИЯ ПРИНЦИПА ИНВАРИАНТНОСТИ В ЛИНЕЙНЫХ СИСТЕМАХ АВТОМАТИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ С ПЕРЕМЕННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ

(Представлено академиком В. С. Кулебакиным 12 II 1961)

В известных работах Н. Н. Лузина и П. И. Кузнецова (<sup>1-3</sup>) была математически обоснована теория независимости любой координаты линейной динамической системы от внешних воздействий. Последующее развитие этой идеи В. С. Кулебакиным (<sup>4,5</sup>) позволило создать новое направление в теории автоматического регулирования, сформулировать основные закономерности комбинированных автоматизированных систем.

Однако реализация принципа инвариантности, разработанного для систем с постоянными параметрами, в электрических системах вызывает в ряде случаев определенные трудности, так как элементы схемы часто изменяют свои параметры как с увеличением времени эксплуатации, так и в более короткие сроки под воздействием колебания температуры, влажности и т. п. Подобные явления имеют место и в других физических объектах, что вызывает необходимость использования в системах с переменными параметрами специальных сложных корректирующих устройств для непрерывной подстройки параметров цепи воздействия по возмущению в соответствии с изменением характеристик регулятора и объекта<sup>(6)</sup>.

Вместе с тем, основные положения теории инвариантности можно распространить и на системы с переменными параметрами, если под возмущениями понимать не только внешние воздействия, приложенные к линейной динамической системе, но и внутренние возмущения, обусловленные изменением параметров системы во времени или несоответствием их номиналов требуемому значению. В этом случае на основе теории инвариантности возможно решение задачи построения оптимальных (по какому-либо критерию) линейных систем автоматического регулирования. Для этого достаточно знать требуемую (оптимальную) линейную характеристику объекта регулирования, а отклонения от нее в реальной системе рассматривать как результат воздействия внешних возмущений, по отношению к которым необходимо удовлетворить требования независимости входной (регулируемой) координаты.

Пусть дана система линейных дифференциальных уравнений, описывающих исследуемую динамическую систему:

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1l}x_l + \dots + a_{1n}x_n &= f_1(t), \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2l}x_l + \dots + a_{2n}x_n &= f_2(t), \\ &\vdots \\ a_{k1}x_1 + a_{k2}x_2 + \dots + a_{kl}^*x_l + \dots + a_{kn}x_n &= f_k(t), \\ &\vdots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nl}x_l + \dots + a_{nn}x_n &= f_n(t), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $a_{ij}$  — операторный многочлен с постоянными коэффициентами степени не выше второй ( $i \neq k$  при  $j = l$ ),  $a_{kl}^*$  — операторный многочлен с пере-





Для простоты записи положим, что на систему действуют только управляющее воздействие  $f_1(t)$  и возмущающее  $f_k(t)$ . В соответствии с (2) система (1) может рассматриваться как оптимальная, к которой приложен, кроме управляющего  $f_1(t)$ , возмущающий сигнал  $F_k(t)$ . Это означает, что для того, чтобы регулируемая координата  $x_j$  изменялась согласно оптимальному закону (который задается моделью, включенной параллельно исследуемой системе и находящейся под воздействием только управляющего сигнала), необходимо и достаточно подавать на вход системы воздействие, равное результирующему возмущению, взятому с обратным знаком и приведенному к месту приложения сигнала  $f_1(t)$ :

$$-\varphi_k(t) = -A_3 F_k(t),$$

где  $A_3$  — оператор приведения  $F_k(t)$  к входу системы.

Нетрудно показать, что  $\varphi_k(t)$  вычисляется следующим образом:

$$\varphi_k(t) = A_1^{-1} [A_2 f_1(t) + A_2 \psi_k(t) - A_1 f_1(t)],$$

где  $A_1$  и  $A_2$  — операторы, определяющие связь между выходной и входной координатами модели и системы соответственно,  $\psi_k(t) = A_3 f_k(t)$  — возмущение, приведенное ко входу системы,  $A_2 f_1(t) + A_1 \psi_k(t)$  — реакция системы на воздействия  $f_1$  и  $f_k$ ,  $A_1 f_1(t)$  — реакция модели на управляющий сигнал  $f_1$ .

Структурная схема инвариантной системы подобного типа приведена на рис. 1.

Поступило  
17 III 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Лузин, П. И. Кузнецов, ДАН, 51, № 4 (1946). <sup>2</sup> Н. Н. Лузин, П. И. Кузнецов, ДАН, 51, № 5 (1946). <sup>3</sup> Н. Н. Лузин, П. И. Кузнецов, ДАН, 80, № 3 (1951). <sup>4</sup> В. С. Кулебакин, ДАН, 60, № 2 (1948). <sup>5</sup> В. С. Кулебакин, ДАН, 68, № 5 (1949). <sup>6</sup> С. А. Догановский, Автоматика и телемеханика, 20, № 8 (1959).

С. А. ХАРЛАМОВ

# О ДВИЖЕНИИ ГИРОСКОПА В КАРДАНОВОМ ПОДВЕСЕ ПРИ НАЛИЧИИ МОМЕНТА ВОКРУГ ОСИ СОБСТВЕННОГО ВРАЩЕНИЯ

(Представлено академиком А. Ю. Ишлинским 6 I 1961.)

1. Момент сопротивления собственному вращению гироскопа значительно превосходит моменты трения в осях внутреннего и внешнего колец, поэтому интеграл собственного вращения не имеет более места. Чтобы собственный кинетический момент гироскопа не менялся, создают искусственный вращающий момент, уравновешивающий момент сопротивления. Если кольца подвеса не перпендикулярны, вращающий момент оказывает демпфирующее влияние на нутационные колебания гироскопа, приводящие к систематическому уходу<sup>(1-3)</sup>.

2°. Уравнения движения механической системы можно получить из обобщенного принципа Даламбера

$$\sum_{i=1}^n \left[ \frac{d}{dt} \left( \frac{dT}{dq_i} \right) - \frac{dT}{dq_i} - Q_i \right] \delta q_i = 0.$$

Если выбрать системы координат  $O\xi\eta\zeta$ ,  $Ox_2y_2z_2$ ,  $Ox_1y_1z_1$  и  $Oxyz$ , связанные соответственно с инерциальным пространством, внешним кольцом, внутренним кольцом и ротором, то положение системы

можно однозначно определить тремя углами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (рис. 1). Эти углы целесообразно принять за обобщенные координаты системы.

Предположим, что оси координат являются главными осями инерции внешнего кольца, внутреннего кольца и ротора, и обозначим момент инерции внешнего кольца вокруг его оси вращения через  $A_2$ , моменты инерции внутреннего кольца вокруг осей  $x_1$ ,  $y_1$ ,  $z_1$  соответственно через  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $C_1$ , экваториальный и полярный моменты инерции ротора через  $A$  и  $C$ . Удвоенная кинетическая энергия системы есть

$$2T = \frac{1}{2} A_2 \dot{\alpha}^2 + \frac{1}{2} (A + A_1 \cos^2 \beta - C_1 \sin^2 \beta) \dot{\alpha}^2 + \frac{1}{2} (A - B_1) \dot{\beta}^2 - \frac{1}{2} C (\dot{\gamma} + \dot{\alpha} \sin \beta)^2.$$

Если гироскоп астатический и трение в осях подвеса отсутствует, то обобщенные силы по координатам  $\alpha$  и  $\beta$  равны нулю. Следовательно, работа внешних сил на возможном перемещении  $\delta\alpha$ ,  $\delta\beta$ ,  $\delta\gamma$  есть  $W = Q_3 \delta\gamma$ , где  $Q_3$  представляет сумму момента сопротивления и вращающего момента.

Зависимости вращающего момента и момента сопротивления от скорости представлены графически на рис. 2. В точке пересечения двух кривых мо-

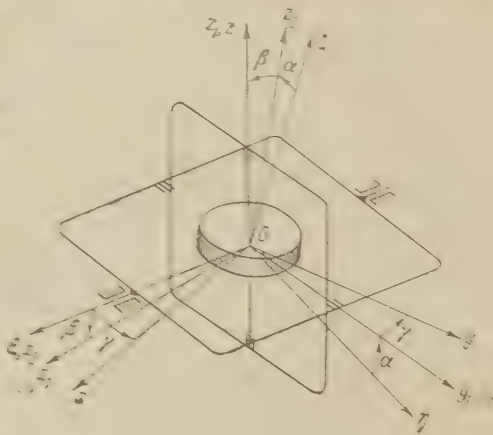


Рис. 1

мент сопротивления равен вращающему моменту, поэтому этой точке соответствует установившаяся скорость вращения ротора  $\omega_0$ .

Зная аналитические выражения этих моментов, можно установить зависимость  $Q_\gamma$  от  $s = \dot{\gamma} - \omega_0$ ; очевидно, при  $s = 0$   $Q_\gamma = 0$ . Разложим  $Q(s)$  в ряд

$$Q_\gamma(s) = \left. \frac{\partial Q_\gamma}{\partial s} \right|_{s=0} s + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 Q_\gamma}{\partial s^2} \right|_{s=0} s^2 + \dots$$

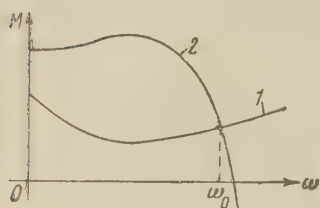


Рис. 2. 1 — момент сопротивления, 2 — вращающий момент

Имея в виду исследовать в дальнейшем колебания гироскопа возле установившегося движения, удержим в разложении линейный член\*. Можно, конечно, включить в исследование функцию  $Q_\gamma(s)$ , но это приводит лишь к усложнению выкладок, не добавляя ничего нового к механике движения.

Теперь мы в состоянии записать уравнения движения гироскопа

$$\begin{aligned} [A_2 + (A + A_1) \cos^2 \beta + (C + C_1) \sin^2 \beta] \ddot{\alpha} - \\ - 2(A + A_1 - C - C_1) \dot{\alpha} \dot{\beta} \cos \beta \sin \beta + \\ + H \dot{\beta} \cos \beta + C \left( \frac{ds}{dt} \sin \beta + s \dot{\beta} \cos \beta \right) = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (A + B_1) \ddot{\beta} + (A + A_1 - C - C_1) \dot{\alpha}^2 \sin \beta \cos \beta - H \dot{\alpha} \cos \beta - C s \dot{\alpha} \cos \beta = 0, \\ C \frac{d}{dt} (s + \dot{\alpha} \sin \beta) + \lambda s = 0, \end{aligned}$$

где  $H = C\omega_0$ ,  $\lambda = - \left. \frac{\partial Q_\gamma}{\partial s} \right|_{s=0}$ .

Уравнения движения имеют первый интеграл

$$[A_2 + (A + A_1) \cos^2 \beta + (C + C_1) \sin^2 \beta] \dot{\alpha} + (H + Cs) \sin \beta = k,$$

выражающий постоянство проекции кинетического момента системы на ось внешнего кольца.

3°. Уравнения движения допускают частное решение

$$\dot{\alpha} = 0, \quad \dot{\beta} = 0, \quad \alpha = \alpha_0, \quad \beta = \beta_0, \quad s = 0,$$

соответствующее установившемуся вращению ротора с угловой скоростью  $\omega_0$  вокруг своей оси, неподвижной в инерциальном пространстве.

Чтобы исследовать устойчивость этого движения, рассмотрим возмущенное движение

$$\alpha = \alpha_0 + \xi, \quad \beta = \beta_0 + \eta, \quad s = \zeta.$$

Определенно положительная функция скоростей

$$\begin{aligned} V(\xi, \eta, \dot{\xi}, \dot{\eta}, \zeta) = [A_2 + (A + A_1) \cos^2 (\beta_0 + \eta) + C_1 \sin^2 (\beta_0 + \eta)] \dot{\xi}^2 + \\ + (A + B_1) \dot{\eta}^2 + C [\zeta + \xi \sin (\beta_0 + \eta)]^2, \end{aligned}$$

представляющая удвоенную кинетическую энергию возмущенного движения за вычетом  $2C\omega_0^2$ , имеет в силу уравнений возмущенного движения постоянно отрицательную производную по времени

$$\frac{dV}{dt} = -2\lambda \xi^2,$$

\* Задача о разгоне гироскопа в рамках прецессионной теории решена А. Ю. Ишлинским в работе (4).



если  $\lambda > 0$ . Следовательно, согласно теореме Ляпунова, невозмущенное движение асимптотически устойчиво по отношению к скоростям  $\dot{\xi}$ ,  $\dot{\eta}$  и  $\dot{\zeta}$ .

4°. Известно, что нутационные колебания свободного гироскопа приводят к систематическому уходу гироскопа. Однако в случае наличия вращающего момента установившееся движение асимптотически устойчиво по отношению к  $\alpha$ , поэтому следует ожидать, что под влиянием нутационных колебаний гироскоп отклонится на некоторый угол. Для определения этого отклонения решим уравнения движения при следующих начальных условиях:

$$\alpha = \alpha_0, \quad \dot{\alpha} = \Omega, \quad \beta = \beta_0, \quad \dot{\beta} = 0, \quad s = 0.$$

Решение уравнений будем искать в виде рядов по степеням  $\Omega$

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \Omega + \alpha_2 \Omega^2 + \dots, \quad \beta = \beta_0 + \beta_1 \Omega + \beta_2 \Omega^2 + \dots, \\ s = s_1 \Omega + s_2 \Omega^2 + \dots$$

Нулевое приближение совпадает с начальными условиями. Уравнения первого приближения

$$[A_2 + (A + A_1) \cos^2 \beta_0 + (C + C_1) \sin^2 \beta_0] \ddot{\alpha}_1 + H \cos \beta_0 \dot{\beta}_1 + C \sin \beta_0 \dot{s}_1 = 0, \\ (A + B_1) \ddot{\beta}_1 - H \cos \beta_0 \dot{\alpha}_1 = 0, \\ T (\dot{s}_1 + \ddot{\alpha}_1 \sin \beta_0) + s_1 = 0,$$

где  $T = C/\lambda$  — постоянная времени ротора, интегрируются при начальных условиях

$$\dot{\alpha}_1 = 1, \quad \beta_1 = 0, \quad \dot{\beta}_1 = 0, \quad s_1 = 0.$$

Характеристическое уравнение системы имеет два нулевых корня, один действительный корень и два комплексно сопряженных с отрицательными действительными частями. Найти аналитическое выражение корней через коэффициенты характеристического уравнения не представляется возможным. Однако можно найти их приближенно для малых значений  $\sin \beta_0$ . В этом случае мы находим решения уравнений с точностью до  $\sin^3 \beta_0$ . Эти решения имеют вид

$$\dot{\alpha}_1 = e^{-nt} \cos \omega t, \quad \beta_1 = \frac{H \cos \beta_0}{(A + B_1) \omega^2} e^{-nt} (1 - \cos \omega t), \\ s_1 = -\sin \beta_0 \left[ \frac{k^2}{1 + k^2} e^{-nt} \cos \omega t - \frac{k}{1 + k^2} e^{-nt} \sin \omega t \right].$$

Здесь затухание  $n$  и частота колебаний  $\omega$  определяются формулами

$$n = \frac{k^2}{1 + k^2} \frac{C \sin^2 \beta_0}{2I_0 T}, \quad \omega = \frac{H \cos \beta_0}{\sqrt{(A + B_1) I_0}},$$

где

$$I_0 = A_2 + (A + A_1) \cos^2 \beta_0 + C_1 \sin^2 \beta_0, \\ I_0' = A_2 + (A + A_1) \cos^2 \beta_0 + \left( C_1 + \frac{C}{1 + k^2} \right) \sin^2 \beta_0.$$

Коэффициент  $k$  представляет собой отношение постоянной времени ротора к периоду нутационных колебаний свободного гироскопа, у которого величина собственного кинетического момента равна  $C\omega_0$ , т. е.

$$k = T\nu_0,$$

где  $\nu_0$  определяется формулой

$$\nu_0 = \frac{H \cos \beta_0}{\sqrt{(A + B_1) I_0}}.$$

Уравнения второго приближения

$$\begin{aligned} [A_2 + (A + A_1) \cos^2 \beta_0 + (C + C_1) \sin^2 \beta_0] \ddot{\alpha}_2 + H \cos \beta_0 \dot{\beta}_2 + C \sin \beta_0 \dot{s}_2 = \\ = 2(A + A_1 - C - C_1) \cos \beta_0 \sin \beta_0 (\dot{\alpha}_1 \beta_1 + \dot{\alpha}_1 \dot{\beta}_1) + \\ + H \dot{\beta}_1 \beta_1 \sin \beta_0 - C \frac{d}{dt} (\dot{s}_1 \beta_1) \cos \beta_0, \\ (A + B_1) \ddot{\beta}_2 - H \cos \beta_0 \dot{\alpha}_2 = - (A + A_1 - C - C_1) \dot{\alpha}^2 \cos \beta_0 \sin \beta_0 - \\ - H \dot{\alpha}_1 \beta_1 \cos \beta_0 + C s_1 \dot{\alpha}_1 \cos \beta_0, \\ T (\dot{s}_2 + \ddot{\alpha}_2 \sin \beta_0) + s_2 = - T \cos \beta_0 \frac{d}{dt} (\dot{\alpha}_1 \beta_1) \end{aligned}$$

интегрируются после подстановки результатов, полученных в первом приближении, при начальных условиях

$$\dot{\alpha}_2 = 0, \quad \beta_2 = 0, \quad \dot{\beta}_2 = 0, \quad s_2 = 0.$$

Интересующая нас аperiodическая составляющая угловой скорости определится с точностью до членов порядка  $\sin^3 \beta_0$  формулой

$$\ddot{\alpha}_2 = \frac{\sin \beta_0}{2H \cos^2 \beta_0} \left( A_2 + C_1 + \frac{C}{1+k^2} \right) e^{-2nt}.$$

Отсюда мы можем определить предельный угол отклонения оси фигуры гироскопа под влиянием нутаций

$$\alpha(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{\sin \beta_0}{2H \cos^2 \beta_0} \left( A_2 + C_1 + \frac{C}{1+k^2} \right) \frac{\Omega^2}{2n}.$$

5°. Весьма интересный случай представится, если  $\lambda$  настолько велико, что постоянную времени ротора можно положить равной нулю. С точки зрения механики этот случай можно рассматривать как случай наличия servosвязи, выражаемой условием (5)  $s \equiv 0$ . При этом  $n \rightarrow 0$ , тогда нутационные колебания с частотой

$$\nu = \frac{H \cos \beta_0}{\sqrt{(A + B_1)[A_2 + (A + A_1) \cos^2 \beta_0 + (C + C_1) \sin^2 \beta_0]}}$$

вызовут систематический уход гироскопа со скоростью

$$\dot{\alpha} = - \frac{\sin \beta_0 \Omega^2}{2H \cos^2 \beta_0} (A_2 + C_1 + C).$$

6°. Величина коэффициента демпфирования обращается в нуль при  $T = 0$  и  $T = \infty$ . Легко убедиться, что максимальное значение коэффициента демпфирования соответствует величине  $T = 1/\nu_0$ , т. е. когда постоянная времени ротора равна периоду нутаций свободного гироскопа.

Зададимся числовыми значениями  $\beta_0 = 30^\circ$ ,  $I_0 = 8,75$  г·см·сек<sup>2</sup>,  $A + B_1 = 5$  г·см·сек<sup>2</sup>,  $\omega_0 = 1500$  сек<sup>-1</sup>, отсюда найдем частоту нутационных колебаний свободного гироскопа  $\nu_0 = 975$  сек<sup>-1</sup>. Пусть  $A_2 + C_1 = 5$  г·см·сек<sup>2</sup>,  $\Omega = 1$  сек<sup>-1</sup>, тогда для значений  $k = 1$ ; 0,1 и 10 найдем, что предельные значения  $\alpha$  равны соответственно 0,65; 3,25 и 6,5 дуговых секунд.

Естественно, что если малые колебания гироскопа вынужденные, то ухода гироскопа избежать нельзя (2). Однако демпфирование ограничивает скорость ухода при резонансе.

Поступило  
5 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> K. Magnus, Zs. f. angew. math. u. Mech., **35**, N. 1/2 (1955). <sup>2</sup> Р. Гудстейн, Механика, Собр. пер., № 5, 1960. <sup>3</sup> Я. Л. Лунц, Изв. Высш. учебн. завед., сер. Приборостроение, № 3, 25 (1959). <sup>4</sup> А. Ю. Ишлинский, Механика специальных гироскопических систем, Киев, 1952. <sup>5</sup> П. Аппель, Теоретическая механика, 2, М., 1960.

Е. А. НОВИКОВ

## О СПЕКТРЕ ЭНЕРГИИ ТУРБУЛЕНТНОГО ПОТОКА НЕСЖИМАЕМОЙ ЖИДКОСТИ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 13 III 1961)

1. Основным результатом современной теории локально однородного и локально изотропного турбулентного потока несжимаемой жидкости является известный «закон  $^{2/3}$ » Колмогорова — Обухова<sup>(1)</sup> и его аналог на спектральном языке — «закон  $^{5/3}$ »<sup>(2)</sup>:

$$E(p) = C\varepsilon^{2/3}p^{-5/3}. \quad (1)$$

Здесь  $E(p)$  и  $\varepsilon$  — соответственно одномерная спектральная плотность кинетической энергии и диссипация кинетической энергии, рассчитанные на единицу массы жидкости;  $p$  — волновое число;  $C$  — постоянная порядка единицы. Формула (1) справедлива в инерционном интервале волновых чисел:

$$L^{-1} \ll p \ll \lambda_0^{-1} = \varepsilon^{1/4}\nu^{-3/4},$$

где  $L$  — характерный внешний масштаб турбулентности;  $\lambda_0$  — внутренний масштаб турбулентности<sup>(1)</sup>;  $\nu$  — кинематическая вязкость. Для ряда задач представляет интерес определение спектра энергии в меньших масштабах ( $p\lambda_0 > 1$ ). В частности, это важно при исследовании турбулентных флуктуаций электронной плотности в ионосфере, где  $\lambda_0$  достигает десятков и сотен метров.

Таунсендом<sup>(3)</sup> была предпринята попытка определить форму спектра в области больших волновых чисел. Он предположил, что мелкомасштабные флуктуации вихря сосредоточены в пространственно обособленных стационарных слоях или линиях малой толщины. Критика такого представления в применении к флуктуациям температуры в турбулентном потоке была дана в работе Бэтчелора<sup>(4)</sup>. Мы пойдем по несколько иному пути, используя (с уточнениями) метод, развитый в<sup>(4)</sup> для исследования температурного поля. Попытаемся проследить, каким образом мелкомасштабные флуктуации вихря, поступающие из движений более крупных масштабов, затухают под действием сил вязкости, одновременно испытывая влияние деформации жидкого элемента размера  $\sim \lambda_0$ . Форма спектра будет определяться как инвариантная относительно такой эволюции. Мы не будем требовать пространственной обособленности отдельных флуктуаций, которые в процессе изменения в принципе могут накладываться друг на друга. Так же, как фактически подразумевалось в<sup>(3)</sup>, мы будем пренебрегать нелинейным механизмом передачи энергии. Это оправдано резким характером убывания спектральной плотности кинетической энергии<sup>(8)</sup> в рассматриваемом интервале волновых чисел ( $p\lambda_0 \gg 1$ ), благодаря чему фурье-компоненты, соответствующие существенно различным волновым числам, несоизмеримы по амплитуде.



2. Рассмотрим уравнение переноса и диффузии вихря в несжимаемой жидкости:

$$\frac{\partial \Omega_i}{\partial t} + v_k \frac{\partial \Omega_i}{\partial x_k} - \Omega_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k} = \nu \Delta \Omega_i, \quad \Omega_i = \varepsilon_{ijk} \frac{\partial v_k}{\partial x_j} \quad (2)$$

Здесь  $v_i$  и  $\Omega_i$  — соответственно компоненты скорости и вихря, по дважды повторяющимся индексам подразумевается суммирование. Это уравнение получается применением операции ротора к уравнению Навье — Стокса. В системе отсчета, движущейся и вращающейся вместе с фиксированным жидким элементом, на расстояниях, меньших  $\lambda_0$ , движение сведется к чистой деформации, так как на таких расстояниях скорость можно считать линейной функцией координат:  $v_i = \alpha_{ik} x_k$ . Тензор  $\alpha_{ik}$  симметричен (антисимметричная часть исключается переходом к вращающейся системе отсчета) и может быть приведен к главным осям, которым будут соответствовать главные значения скоростей деформации  $\alpha_i$ . Из условия несжимаемости имеем

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 0. \quad (3)$$

Мы видим, что  $\alpha_i$  должны иметь разные знаки. Пусть  $\alpha_1$  — наибольшая положительная скорость деформации (растяжения), а  $\alpha_3$  — наибольшая отрицательная скорость деформации (сжатия). В <sup>(5)</sup> из наблюдений за эволюцией тепловых пятен в турбулентном потоке был сделан вывод, что ориентация главных осей деформации и главные значения скоростей деформации мало изменяются за времена порядка  $\tau_0 = \varepsilon^{-1/2} \nu^{1/2}$  (обратная величина скоростей деформации (9)). Мы предположим пока, что за времена  $\sim \tau_0$  главные оси деформации не успевают заметно повернуться относительно жидкого элемента (и не меняются местами). Такое предположение согласуется также с картиной поведения окрашенного объема жидкости в турбулентном потоке (для случая двумерного потока см. <sup>(6)</sup>).

Выбирая в качестве осей координат главные оси деформации, можно из уравнения (2) при начальном условии  $\Omega_{0i} = A_{0i} \sin(p_0 x)$  получить:

$$\Omega_i = A_i \sin(p x), \quad A_i = A_{0i} \exp \left\{ \int_0^t (\alpha_i - \nu p^2) dt \right\}, \quad p_i = p_{0i} \exp \left\{ - \int_0^t \alpha_i dt \right\} \quad (4)$$

Из этих формул видно, что за времена  $\sim \tau_0$  вихрь успевает приспособиться к деформации жидкого элемента так, что  $A^2 \approx A_1^2$ ,  $p^2 \approx p_3^2$ \*, т. е. вихрь ориентируется вдоль оси максимального растяжения и становится зависящим только от координаты вдоль оси максимального сжатия\*\*. Введем величину  $E(p, t) = A^2(p, t)/p^2 \delta p$ , которая после вероятностного осреднения будет пропорциональна спектральной плотности кинетической энергии ( $\delta p$  — интервал волновых чисел, которому соответствует амплитуда  $A$ , множитель  $p^2$  возникает при переходе от спектральной плотности вихря к спектральной плотности кинетической энергии). Считая вихрь уже «приспособленным», из (4) имеем:

$$dA^2 = 2A^2 (\alpha_1 - \nu p^2) dt, \quad dp = -\alpha_3 p dt, \quad d\delta p = -\alpha_3 \delta p dt,$$

откуда

$$p \ln E = (-2\alpha_1 \alpha_3^{-1} - 3 + 2\nu \alpha_3^{-1} p^2) dp. \quad (5)$$

\* Мы не рассматриваем здесь статистически маловероятных случаев  $A_{01} = 0$  или  $p_{03} = 0$ .

\*\* При  $\alpha_1 = \alpha_2$  для «приспособленного» вихря  $A^2 \approx A_1^2 + A_2^2$ . Дальнейшие формулы остаются справедливыми для этого случая.

После вероятностного осреднения, полагая

$$k = -\overline{\alpha_1 \alpha_3^{-1}}, \quad a = -\tau_0^{-1} \overline{\alpha_3^{-1}}, \quad (6)$$

получим:

$$\widetilde{E}(p) = \exp \{ \overline{\ln E(p)} \} \sim p^{2k-3} \exp \{ -a \tau_0 \nu p^2 \}, \quad (7)$$

где волнистая черта (которую мы в дальнейшем опускаем) означает геометрическое осреднение \*. Коэффициент пропорциональности в (7) устанавливаем из соображений размерности (комбинация  $\epsilon$  и  $\nu$ ), после чего имеем

$$E(p) = C_1 \epsilon^{2/3} p^{-2/3} (\rho \lambda_0)^{2k-4/3} \exp \{ -a (\rho \lambda_0)^2 \} \quad (\rho \lambda_0 \gg 1), \quad (8)$$

где  $C_1$  — постоянная порядка единицы.

3. Дадим некоторые оценки параметров задачи. Из неравенств  $0 \leq \alpha_1 \geq \alpha_2 \geq \alpha_3 \leq 0$  и условия (3) имеем  $0,5 \leq -\alpha_1 \alpha_3^{-1} \leq 2$ , следовательно, в таких же пределах заключен и параметр  $k$ . Далее, в локально однородном и локально изотропном турбулентном потоке выполняются следующие соотношения:

$$\overline{\alpha_1^2} + \overline{\alpha_2^2} + \overline{\alpha_3^2} = 1/2 \tau_0^{-2}; \quad (9)$$

$$S_0 = \overline{\left( \frac{\partial v_1}{\partial x_1} \right)^3} \left[ \overline{\left( \frac{\partial v_1}{\partial x_1} \right)^2} \right]^{-3/2} = \frac{24 \sqrt{15}}{7} \tau_0^3 \overline{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3}. \quad (10)$$

Здесь  $S_0$  — коэффициент асимметрии в масштабах  $\sim \lambda_0$ ;  $\partial v_1 / \partial x_1$  — продольная производная от скорости по любому фиксированному в пространстве направлению. Из (9) и (3) следует, что  $a \geq \sqrt{3}$ . Известные физические соображения о передаче энергии от более крупномасштабных пульсаций скорости к более мелкомасштабным и экспериментальные данные (7, 8) указывают на то, что коэффициент асимметрии отрицателен. Если в первом приближении пренебречь корреляцией между ограниченной величиной  $-\alpha_1 \alpha_3^{-1}$  и случайной величиной  $\alpha_3$ , то из условия  $S_0 < 0$  будет следовать, что  $k < 1$ . Наконец, если, учитывая знаки величин  $\alpha_1$  и  $\alpha_3$ , поменять местами алгебраические операции и операции осреднения, то из (9), (10) и (3) получим следующие приближенные формулы:

$$a \approx 2(k^2 - k + 1)^{1/2}; \quad (11)$$

$$S_0 \approx -\frac{3 \sqrt{15}}{7} k(1-k)(k^2 - k + 1)^{-3/2}. \quad (12)$$

Отметим, что согласно (12)  $|S_0| \leq 2 \sqrt{5/7} \approx 0,64$  (максимальное значение достигается при  $k = 0,5$ ).

В качестве дополнительной гипотезы можно потребовать, чтобы в инерционном интервале волновых чисел формула (8) давала ту же зависимость, что и (1). При этом получим значение  $k = 2/3$ , которое находится в ука-

\* Строго говоря, при выводе (7) мы пользуемся неравенством  $\left| \overline{\alpha_3^{-1} \frac{\partial}{\partial t} \ln E} \right| \ll 1$ .

Это неравенство нужно доказывать, исходя из того, что период изменения величины  $\alpha_3$ , характеризующей движение масштаба  $\sim \lambda_0$ , имеет порядок  $\tau_0$  и в рассматриваемом интервале волновых чисел много больше  $(\nu p^2)^{-1}$  — характерного периода изменения величины  $E(p, t)$ . (В связи с этим возникает интересная математическая задача об оценке взаимной корреляции двух стационарных случайных функций, взятых в одной точке, в случае несоизмеримости их масштабов автокорреляции.) Если, следуя (3, 4), считать  $\alpha_3$  постоянной, то левая часть неравенства тождественно обратится в нуль в силу условия стационарности, так как дифференцирование по времени можно вынести за знак осреднения.

занных выше пределах. В этом случае формулой (8) можно описывать спектр во всем интервале равновесия ( $pL \gg 1$ ), и постоянная  $C_1 = C$  определится из условия нормировки

$$2\nu \int_0^{\infty} p^2 E(p) dp = \varepsilon, \quad C = \frac{a^{2/3}}{\Gamma(2/3)}, \quad (13)$$

где  $\Gamma(x)$  — гамма-функция. При  $k^{-2/3}$  из (11) — (13) имеем  $a = 2\sqrt{7}/3 \approx 1,76$ ,  $S_0 \approx -0,54$ ,  $C \approx 1,08$ . Константу  $C$  можно связать с коэффициентом асимметрии, измеренным в инерционном интервале (где он постоянен). На основании экспериментальных данных (<sup>7, 8</sup>) получим  $C = 1,04 : 1,34$ , что согласуется с найденным выше значением. Таким образом, можно предложить следующую рабочую формулу для спектра энергии во всем интервале равновесия:

$$E(p) = \frac{a^{2/3}}{\Gamma(2/3)} \varepsilon^{2/3} p^{-5/3} \exp\{-a(p\lambda_0)^2\}, \quad a = \frac{2\sqrt{7}}{3} \quad (pL \gg 1). \quad (14)$$

В заключение выражаю глубокую благодарность А. Н. Колмогорову, А. С. Монину и А. М. Обухову за внимание к работе и важные замечания.

Институт физики атмосферы  
Академии наук СССР

Поступило  
13 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Колмогоров, ДАН, 30, № 4 (1941). <sup>2</sup> А. М. Обухов, Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., № 5 (1941). <sup>3</sup> A. A. Townsend, Proc. Roy. Soc., A, 208, 534 (1951). <sup>4</sup> G. K. Batchelor, J. Fluid Mech., 5, part 1 (1959). <sup>5</sup> A. A. Townsend, Proc. Roy. Soc., A, 209, 418 (1951). <sup>6</sup> P. Welander, Tellus, 4, 171 (1955). <sup>7</sup> A. A. Townsend, Proc. Cambr. Phil. Soc., 44, № 4 (1948). <sup>8</sup> А. С. Гурвич, ДАН, 134, № 5 (1960).



Л. Е. СТЕРНИН

# О ГРАНИЦЕ ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ БЕЗУДАРНЫХ ОПТИМАЛЬНЫХ СОПЕЛ

(Представлено академиком В. П. Глушко 9 XI 1960)

Решение вариационной задачи о наилучшей форме сверхзвуковой части осесимметричного реактивного сопла дано в работах (1-4). При построении решения считается заданным пучок характеристик, возникающий при обтекании потоком тупого угла  $A$  (рис. 1). Наилучший контур  $AB$  получается в результате решения задачи Гурса между характеристикой  $AC$  и экстремальной характеристикой  $CB$ .

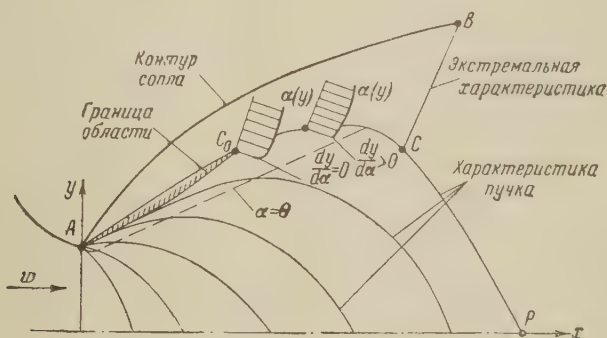


Рис. 1. Схема расположения характеристик в экстремальном сопле

Рассмотрим уравнения на экстремали  $CB$ , данные в работе (4):

$$m_1 \cos \alpha + 2\pi \omega \cos(\alpha - \theta) = 0, \quad (1)$$

$$m_2 + 2\pi \rho \omega^2 \tan \alpha \sin^2 \theta = 0, \quad (2)$$

где  $\alpha$  — угол между скоростью и характеристикой;  $\theta$  — угол наклона скорости к оси  $x$ ;  $\omega$  — скорость;  $\rho$  — плотность;  $m_1$  и  $m_2$  — постоянные множители Лагранжа, определяемые по результатам расчета пучка характеристик и формулам (1) и (2).

Из уравнений (1) и (2) получим, что на экстремали  $CB$

$$y = -\frac{4\pi m_2}{\rho \sin 2\alpha} \left( \frac{m_1 \sin \alpha \pm \sqrt{4\pi^2 \omega^2 - m_1^2 \cos^2 \alpha}}{m_1^2 - 4\pi^2 \omega^2} \right)^2, \quad (3)$$

где знак плюс принимается при  $\alpha(C) \leq \theta(C)$ , а знак минус — при  $\alpha(C) \geq \theta(C)$  вследствие того, что в точке  $C$  уравнение (3) должно автоматически удовлетворяться.

Как легко видеть, для случая  $\alpha(C) \geq \theta(C)$  вдоль экстремали с ростом  $y$  происходит падение  $\alpha$  и  $\theta$ , для случая же  $\alpha(C) < \theta(C)$  вдоль экстремали происходит рост  $\alpha$  и падение  $\theta$ . В некоторой точке экстремали  $\alpha = \theta$ . Для дальнейшего расчета экстремали необходимо изменить знак перед радикалом в формуле (3). Попутно отметим, что в результате этого распределение скоростей вдоль экстремальной характеристики становится немонотонным.

Из уравнения (3) следует, что при перемещении точки  $C$  по характеристике  $ACP$  в сторону меньших  $x$  (в области  $\alpha < \theta$ ) происходит падение производной по направлению экстремали  $\left. \frac{dy}{d\alpha} \right|_C$ . Значение этой производной проходит при некотором  $C_0$  через нуль и далее становится отрицательным.

Геометрически это явление интерпретируется в виде петли у основания экстремали. Физически оно означает невозможность построения безударных решений вариационной задачи для всех точек характеристики  $ACP$  (лежащих левее точки  $C_0$ ), которые могли бы явиться исходными точками для построения экстремалей.

Если же вдоль экстремали с ростом  $y$  уменьшать  $\alpha$ , то как показывают расчеты, приходим к соплам, не обладающим наибольшей тягой.

Приравнявая нулю производную от правой части уравнения (3), используя условия (1) и (2), а также известные формулы, выражающие  $\rho$  и  $w$  через  $\alpha$ , получим для потока газа с постоянным показателем адиабаты  $\kappa$  крайне простое выражение, связывающее  $\alpha$  и  $\theta$  на линии  $AC_0$ , левее которой не существует безударных решений вариационной задачи:

$$\kappa \sin \theta \sin(\alpha + \theta) - \cos \alpha \sin^2 2\alpha + \sin \theta \sin(\theta - \alpha) - \sin \alpha \sin 2\theta \cos 2\alpha = 0. \quad (4)$$

Автор пользуется случаем выразить глубокую благодарность Ю. Д. Шмыглевскому, оказавшему большую помощь при выполнении работы.

Поступило  
5 XI 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Гудерлей, Е. Хантш, Механика, 53, № 4 (38) (1956). <sup>2</sup> Ю. Д. Шмыглевский, Прикл. матем. и мех., 21, 195 (1957). <sup>3</sup> G. V. R. Rao, Jet Propulsion, № 6, 377 (1958). <sup>4</sup> Л. Е. Стернин, Изв. АН СССР, Мех. и машиностр., 41, № 1 (1959).

А. Я. АЛЕКСАНДРОВ

# РЕШЕНИЕ ОСЕСИММЕТРИЧНЫХ ЗАДАЧ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ ПРИ ПОМОЩИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком Ю. Н. Работновым 20 II 1961)

В работах <sup>(1,2)</sup> решение 1-й и 2-й основных осесимметричных задач теории упругости при некоторых ограничениях относительно контура тела сводится к определению контурных значений двух аналитических функций из двух интегральных уравнений, полученных в одном виде для сплошного тела (рис. 1а) и в другом — для пространства с полостью (рис. 1б).

В настоящей работе интегральные уравнения получены в виде, унифицированном для сплошного тела и для пространства с полостью. Показано, что ограничения работы <sup>(2)</sup> относительно контура тела могут быть сняты. Даются некоторые решения полученных уравнений.

1. В работе <sup>(2)</sup> вращением плоского состояния, симметричного относительно плоскости YOZ, получены следующие зависимости между компонентами этого состояния ( $\sigma_{zn}(x, z)$ ,  $\sigma_{xp}(x, z)$ , ...) и компонентами осесимметричного состояния сплошного тела ( $\sigma_{z0}(r, z)$ ,  $\sigma_{r0}(r, z)$ , ...):

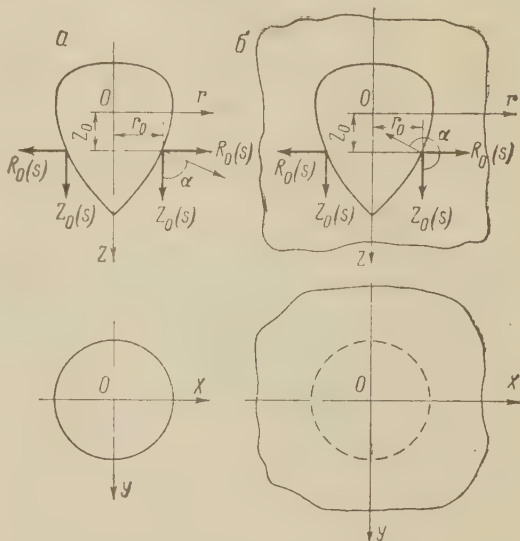


Рис. 1

$$\begin{aligned} \sigma_{r0} + \sigma_{\theta\theta} &= \int_{-r}^r (\sigma_{xp} + \sigma_{yp}) \frac{dx}{\sqrt{r^2 - x^2}}, & \sigma_{z0} &= \int_{-r}^r \sigma_{zn} \frac{dx}{\sqrt{r^2 - x^2}}, \\ \sigma_{r0} - \sigma_{\theta\theta} &= \int_{-r}^r (\sigma_{xp} - \sigma_{yp}) \frac{2\lambda^2 - r^2}{r^2} \frac{dx}{\sqrt{r^2 - x^2}}, & \tau_{rz0} &= \int_{-r}^r \tau_{xzp} \frac{x dx}{r \sqrt{r^2 - x^2}}, \\ u_0 &= \int_{-r}^r u_p \frac{x dx}{r \sqrt{r^2 - x^2}}, & w_0 &= \int_{-r}^r w_p \frac{dx}{\sqrt{r^2 - x^2}}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $\sigma_{yp} = \nu (\sigma_{xp} + \sigma_{zn})$ ,  $\nu$  — коэффициент Пуассона.

Введем в зависимости (1) представления компонентов плоского состояния через две аналитические функции и выполним преобразования, аналогичные описанным в работе <sup>(2)</sup>, с той разницей, что разрез плоскости комплексного переменного будем проводить по рассматриваемому телу вблизи его контура, а интегрирование по контуру заменим интегрированием вдоль берегов разреза. В результате получим:



$$\begin{aligned}
\sigma_{r0} + \sigma_{\theta 0} &= -i \int_{t_0}^{-\bar{t}_0} [2(1+2\nu)\Phi(t) - (t-t_0+\bar{t}_0)\Phi'(t) - \Psi(t)] \frac{dt}{\sqrt{(t-t_0)(t+\bar{t}_0)}}, \\
\sigma_{r0} - \sigma_{\theta 0} &= -\frac{i}{(t_0+\bar{t}_0)^2} \int_{t_0}^{-\bar{t}_0} [2(1-2\nu)\Phi(t) - (t-t_0+\bar{t}_0)\Phi'(t) + \Psi(t)] \times \\
&\quad \times \frac{2[2t-i(t_0-\bar{t}_0)]^2 - (t_0+\bar{t}_0)^2}{V(t-t_0)(t+\bar{t}_0)} dt, \\
\sigma_{z0} &= -i \int_{t_0}^{-\bar{t}_0} [2\Phi(t) + (t-t_0+\bar{t}_0)\Phi'(t) + \Psi(t)] \frac{dt}{V(t-t_0)(t+\bar{t}_0)}, \quad (2) \\
\tau_{rz0} &= -\frac{1}{t_0+\bar{t}_0} \int_{t_0}^{-\bar{t}_0} [(t-t_0+\bar{t}_0)\Phi'(t) + \Psi(t)] \frac{2t-t_0+\bar{t}_0}{V(t-t_0)(t+\bar{t}_0)} dt, \\
u_0 &= -\frac{i}{2\mu(t_0+\bar{t}_0)} \int_{t_0}^{-\bar{t}_0} [(3-4\nu)\varphi(t) - \psi(t) - (t-t_0+\bar{t}_0)\varphi'(t)] \times \\
&\quad \times \frac{2t-t_0+\bar{t}_0}{V(t-t_0)(t+\bar{t}_0)} dt, \\
w_0 &= -\frac{1}{2\mu} \int_{t_0}^{-\bar{t}_0} [(3-4\nu)\varphi(t) + \psi(t) + (t-t_0+\bar{t}_0)\varphi'(t)] \frac{dt}{V(t-t_0)(t+\bar{t}_0)}.
\end{aligned}$$

Здесь  $t = r + iz$ ;  $t_0 = r_0 + iz_0$ ;  $\bar{t}_0 = r_0 - iz_0$ ;  $r, z, r_0, z_0$  — координаты точек контура меридионального сечения. Интегрирование ведется по положительной ветви корня  $\sqrt{(t-t_0)(t+\bar{t}_0)}$ .

2. В работе (2) при помощи линейного перемещения осесимметричного состояния получены следующие зависимости между компонентами этого состояния и компонентами плоского состояния, симметричного относительно плоскости  $YOZ$ :

$$\begin{aligned}
\sigma_{xp} + \sigma_{yp} &= 2 \int_x^\infty (\sigma_{r0} + \sigma_{\theta 0}) \frac{r dr}{\sqrt{r^2 - x^2}}, \quad \sigma_{zp} = 2 \int_x^\infty \sigma_{z0} \frac{r dr}{\sqrt{r^2 - x^2}}, \\
\sigma_{xp} - \sigma_{yp} &= 2 \int_x^\infty (\sigma_{r0} - \sigma_{\theta 0}) \frac{2x^2 - r^2}{r \sqrt{r^2 - x^2}} dr, \quad \tau_{xzp} = 2 \int_x^\infty \tau_{rz0} \frac{x dr}{\sqrt{r^2 - x^2}}, \quad (3) \\
u_p &= 2 \int_x^\infty u_0 \frac{x dr}{\sqrt{r^2 - x^2}}, \quad w_p = 2 \int_x^\infty w_0 \frac{r dr}{\sqrt{r^2 - x^2}}.
\end{aligned}$$

Рассматривая зависимости (3) как интегральные уравнения, разрешая их и учитывая характер напряжений на бесконечности, найдем:

$$\begin{aligned}
\sigma_{r0} + \sigma_{\theta 0} &= \frac{1}{\pi} \int_0^r \frac{\partial(\sigma_{xp} + \sigma_{yp})}{\partial x} \frac{dx}{\sqrt{x^2 - r^2}}, \quad \sigma_{z0} = \frac{1}{\pi} \int_0^r \frac{\partial \sigma_{zp}}{\partial x} \frac{dx}{\sqrt{x^2 - r^2}}, \\
\sigma_{r0} - \sigma_{\theta 0} &= \frac{1}{\pi r^2} \int_0^r \frac{\partial(\sigma_{xp} - \sigma_{yp})}{\partial x} \frac{2x^2 - r^2}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx + \frac{C}{r^2}; \quad \tau_{rz0} = \frac{1}{\pi r} \int_0^r \frac{\partial \tau_{xzp}}{\partial x} \frac{x dx}{\sqrt{x^2 - r^2}}, \quad (4) \\
u_0 &= \frac{1}{\pi r} \int_0^r \frac{\partial u_p}{\partial x} \frac{x dx}{\sqrt{x^2 - r^2}}, \quad w_0 = \frac{1}{\pi} \int_0^r \frac{\partial w_p}{\partial x} \frac{dx}{\sqrt{x^2 - r^2}}.
\end{aligned}$$

Здесь  $C = \frac{2}{\pi} \lim_{x \rightarrow \infty} [(\sigma_{xp} - \sigma_{yp}) x]$ . Если главный вектор усилий, приложенных к контуру, равен нулю, то  $C = 0$ .

Производные компонентов плоского состояния по  $x$  будем рассматривать как компоненты некоторого другого — кососимметричного относительно плоскости  $YOZ$  плоского состояния, которое представим через две аналитические функции. Вводя эти представления в зависимости (4) и производя преобразования, аналогичные описанным в п. 1, получим значения компонентов осесимметричного состояния на контуре тела, выраженные через контурные значения двух аналитических функций. При равенстве нулю главного вектора усилий, приложенных к контуру, эти выражения совпадают с выражениями (2).

3. То обстоятельство, что два различных наложения приводят к аналогичным представлениям компонентов осесимметричного состояния через контурные значения аналитических функций, заставляет предположить, что эти представления являются достаточно общими и что можно отказаться от введенного в работе (2) требования однозначности функции  $r(z)$  для половины контура поперечного сечения тела, лежащей по одну сторону от оси  $OZ$ .

Покажем возможность наложений — проводимых несколько иначе, чем в работе (2), но приводящих к аналогичным результатам — и при снятии этого ограничения. Тело, находящееся в плоском деформированном состоянии, будем рассматривать как часть упругого пространства, нагруженного нагрузками  $Q$  и  $P$ , приложенными по контуру  $r(z)$ , и нагрузками  $Q(a, z)$  и  $P(a, z)$ , распределенными вне меридионального сечения тела (рис. 2). (Заметим, что при заданных граничных условиях такое нагружение многозначно.) Вращением этих нагрузок на угол  $\pi$  относительно оси  $OZ$  получим осесимметричное состояние тела. Вследствие вращения нагрузок плоского состояния  $Q_1, Q_2, Q(a, z_0), P_1, P_2, P(a, z_0)$ , приложенных на прямой  $z = z_0$ , при  $\rho > b_0 > a_0$  появятся осесимметричные нагрузки вида (см. (1))

$$q(\rho, z_0) = \frac{2Q_1}{\sqrt{\rho^2 - a_0^2}} + \frac{2Q_2}{\sqrt{\rho^2 - b_0^2}} + \int_{a_0}^{b_0} \frac{2Q(a, z_0)}{\sqrt{\rho^2 - a^2}} da; \quad (5)$$

$$p(\rho, z_0) = \frac{2aP_1}{\rho \sqrt{\rho^2 - a_0^2}} + \frac{2b_0P_2}{\rho \sqrt{\rho^2 - b_0^2}} + \int_{a_0}^{b_0} \frac{2aP(a, z_0)}{\rho \sqrt{\rho^2 - a^2}} da.$$

При определенных соотношениях между нагрузками  $Q_1, Q_2, P_1, P_2, Q(a, z_0)$  и  $P(a, z_0)$   $q(\rho, z_0) = p(\rho, z_0) = 0$  при  $\rho > b_0 > a_0$ . Отсюда следует, что осесимметричное состояние без нагрузок, действующих внутри меридионального сечения тела, может быть получено и без ограничения, наложенного на контур в работе (2).

Выясним, можно ли в этом случае представить зависимости (1) в виде (2).

Пусть интегрирование компонентов плоского состояния (см. (4)) ведется вдоль прямой  $AF$ , проходящей на участках  $BC$  и  $DE$  через области, где приложены нагрузки  $Q_1, Q_2, P_1, P_2, Q(a, z_0), P(a, z_0)$  (рис. 2). Эти

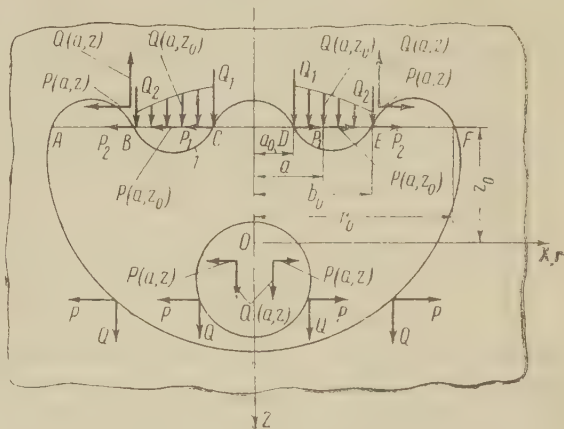


Рис. 2

нагрузки будем рассматривать как некоторые объемные силы, причем  $Q_1, Q_2, P_1, P_2$  можно трактовать как нагрузки  $Q_1(a, z_0), Q_2(a, z_0), \dots$  распределенные по прямой  $AF$  на участках длиной  $d$  так, что  $Q_1 = Q_1(a, z_0)d, Q_2 = Q_2(a, z_0)d, \dots$  (в дальнейшем принимаем  $d \rightarrow 0$ ). Представим компоненты плоского состояния от нагрузок  $Q = Q(\xi_0), P = P(\xi_0)$ , приложенных на участке  $DE$ , в виде интегралов напряжений и смещений в точке  $\xi$ , не лежащей на прямой  $AF$ , от сосредоточенных сил  $Q$  и  $P$ , приложенных в точке  $\xi_0$  прямой  $AF$ . Будем иметь в виду, что эти напряжения и смещения определяются функциями  $\Phi(\xi) = -\frac{P+iQ}{8\pi(1-\nu)} \times$   
 $\times \frac{1}{\xi - \xi_0}, \Psi(\xi) = \frac{3-4\nu}{8\pi(1-\nu)} \frac{P-iQ}{\xi - \xi_0} - \frac{\xi_0(P+iQ)}{8\pi(1-\nu)} \frac{1}{(\xi - \xi_0)^2}$ , аналитическими везде, за исключением точки  $\xi = \xi_0$ . Приближая точку  $\xi$  к  $\xi^*$  на прямой  $AF$ , воспользуемся формулами Сохоцкого — Племеля.

$$\lim_{\xi \rightarrow \xi^*} \frac{1}{2\pi i} \int_a^b \frac{f(\xi_0) d\xi_0}{\xi_0 - \xi} = \pm \frac{1}{2} f(\xi^*) + \frac{1}{2\pi i} \int_a^b \frac{f(\xi_0) d\xi_0}{\xi_0 - \xi^*}. \quad (6)$$

Вводя полученные таким путем напряжения плоского состояния в зависимости (1), найдем напряжения осесимметричного состояния как сумму двух слагаемых, соответствующих первому и второму слагаемому правой части формулы (6). Если нагрузки плоского состояния таковы, что при  $p > b_0$   $q(p, z_0) = p(p, z_0) = 0$ , то, сопоставляя выражения (1) и (5), можно видеть, что первые слагаемые, входящие в выражения  $\sigma_{z_0}, \sigma_{r_0} + \sigma_{\theta_0}, \tau_{rz_0}$ , равны нулю. Интегралы, входящие в правые части выражений (6) и фигурирующие здесь в смысле главного значения, а также интегралы, входящие в выражения перемещений  $u_n$  и  $w_n$ , представимы аналитическими функциями и приводят к выражениям, аналогичным (2). Аналогичные результаты можно получить и для наложения при помощи линейного смещения осесимметричного состояния.

4. Вводя выражения (2) в граничные условия задачи, получаем систему из двух интегральных уравнений для определения контурных значений двух аналитических функций. В случае, когда рассматриваемые тела ограничены одной или двумя концентрическими шаровыми поверхностями,  $\Phi(t), \Phi(t), \dots$  могут быть представлены рядами вида  $\Phi(t) =$   
 $= \sum_{k=m}^n a_k t^k, \Psi(t) = \sum_{k=m}^n b_k t^k$ . Для сплошного шара  $m = 0, n = \infty$ ; для полостранства с полостью  $m = -1, n = -\infty$ ; для полого шара  $m = -\infty, n = \infty$ . Из условий симметрии плоского состояния относительно плоскости  $YOZ$  следует, что четные коэффициенты  $a_k$  и  $b_k$  мнимы, а нечетные вещественны. Введем ряды в выражения (2), и используем зависимость

$$\int_{t_0}^{-t_0} \frac{t^k dt}{V(t-t_0)(t+t_0)} = \pi R^k t^{k+1} P_k(\nu)$$

(здесь  $t = Re^{i\alpha}$ ,  $R$  — радиус сферы,  $\nu = \cos \alpha$ ,  $P_k(\nu)$  — полином Лежандра). Умножая обе части уравнений на  $P_s(\nu) dv$ , интегрируя от  $-1$  до  $+1$  и используя свойство ортогональности полиномов Лежандра, можно получить формулы для определения всех коэффициентов рядов.

Новосибирский институт  
инженеров железнодорожного транспорта

Поступило  
16 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Я. Александров, ДАН, 128, № 1 (1959). <sup>2</sup> А. Я. Александров, ДАН, 129, № 4 (1959).



ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Л. С. СРУБЩИК и В. И. ЮДОВИЧ

АСИМПТОТИКА УРАВНЕНИЙ БОЛЬШОГО ПРОГИБА  
КРУГЛОЙ СИММЕТРИЧНО ЗАГРУЖЕННОЙ ПЛАСТИНЫ

(Представлено академиком Ю. Н. Работновым 24 II 1961)

1. Рассмотрим систему нелинейных дифференциальных уравнений:

$$Av - \frac{u^2}{2} = 0, \quad \varepsilon^2 Au + uv + \varphi(\rho) = 0, \quad A(\cdot) \equiv -\rho \frac{d}{d\rho} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \rho(\cdot) \quad (1)$$

с краевыми условиями одного из следующих видов:

$$v|_{\rho=1} = T > 0, \quad u|_{\rho=1} = 0; \quad (2a)$$

$$\frac{dv}{d\rho} - \frac{\sigma}{\rho} v|_{\rho=1} = 0, \quad u|_{\rho=1} = 0; \quad (2b)$$

$$\frac{dv}{d\rho} - \frac{\sigma}{\rho} v|_{\rho=1} = 0, \quad \frac{du}{d\rho} + \frac{\sigma}{\rho} u|_{\rho=1} = 0; \quad (2c)$$

$$v|_{\rho=1} = 0, \quad u|_{\rho=1} = 0; \quad (2d)$$

$$\frac{v}{\rho}|_{\rho=0} < \infty, \quad \frac{u}{\rho}|_{\rho=0} < \infty \quad \left(0 < \sigma < \frac{1}{2}\right).$$

Уравнения (1) — (2) — уравнения больших прогибов круглой осесимметрично загруженной пластины <sup>(1,2)</sup>. Здесь  $v$  соответствует радиальному усилию, функция  $u = dw/d\rho$ , где  $w$  — прогиб пластины, а краевые условия (2) соответствуют различным способам контурной заделки. Величина  $\varepsilon^2 = h^2/12(1 - \sigma^2)r_1^2$  характеризует относительную тонкостенность пластины;  $h$  — толщина;  $r_1$  — внешний радиус и  $\sigma$  — коэффициент Пуассона.

$\varphi(\rho) = \frac{1}{Eh} \int_0^\rho q(t) t dt$ , где  $q(\rho)$  — интенсивность нормальной нагрузки. Существование и единственность решения (1) — (2) вытекает из результатов <sup>(3,4)</sup>.

Наряду с (1) — (2) рассмотрим уравнения мембраны ( $\varepsilon = 0$ )

$$Av_0 - \frac{u_0^2}{2} = 0, \quad u_0 v_0 + \varphi(\rho) = 0 \quad (3)$$

с соответствующими краевыми условиями:

$$v_0|_{\rho=1} = T; \quad (4a)$$

$$\frac{dv_0}{d\rho} - \frac{\sigma}{\rho} v_0|_{\rho=1} = 0; \quad (4b)$$

$$\frac{dv_0}{d\rho} - \frac{\sigma}{\rho} v_0|_{\rho=1} = 0; \quad (4c)$$

$$v_0|_{\rho=1} = 0; \quad (4d)$$

$$\frac{v_0}{\rho}|_{\rho=0} < \infty.$$

Мы будем изучать краевую задачу (1) — (2) при  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Будут построены асимптотические представления решений задачи (1) — (2) при  $\varepsilon \rightarrow 0$  и показано, что решение задачи (1) — (2) при  $\varepsilon \rightarrow 0$  в любой внутренней

ней подобласти из  $\{0, 1\}$  равномерно сходится к решению задачи (3) — (4), а поведение решения задачи (1) — (2) в окрестности точки  $\rho = 1$  имеет характер пограничного слоя  $(5, 6)$ .

Для частного случая условий (2 в), когда  $q = \text{const}$ , в  $(7, 10)$  были построены формальные асимптотические представления решения и поставлен вопрос об обосновании.

2. Для примера рассмотрим случай краевых условий (2 а). Методы построения асимптотики в основном аналогичны разработанным в  $(6)$ . Введем обозначения: пусть вектор  $V \equiv (v, u)$  — решение, а  $P[V]$  — левая часть системы (1).

Для решения (1) строятся асимптотические представления вида

$$v = \sum_{s=0}^{n+2} \varepsilon^s v_s + \sum_{s=0}^{n+2} \varepsilon^s h_s + \sum_{s=0}^{n+2} \varepsilon^s \alpha_s^* + R_n, \quad (5)$$

$$u = \sum_{s=0}^n \varepsilon^s u_s + \sum_{s=0}^n \varepsilon^s g_s + \sum_{s=0}^n \varepsilon^s \beta_s + S_n.$$

Функции  $v_s(\rho)$ ,  $u_s(\rho)$  получаются с помощью 1-го итерационного процесса\*. Именно, потребуем, чтобы  $P[V_n] = O(\varepsilon^{n+1})$  ( $V_n \equiv (v_n^*, u_n^*)$ ,

$$v^n = \sum_{s=0}^n \varepsilon^s v_s^*, \quad u^n = \sum_{s=0}^n \varepsilon^s u_s^*).$$

Приравнявая нулю коэффициенты при различных степенях  $\varepsilon$ , получаем для определения  $v_0, u_0$  — (3), (4а), а для  $v_s, u_s$  систему

$$Av_s - \frac{1}{2} \sum_{k+j=s} u_k u_j = 0; \quad \sum_{k+j=s} u_k v_j + Au_{s-2} = 0; \quad (6)$$

$$u_{-2}^* = u_{-1}^* = 0; \quad s = 1, 2, \dots, n,$$

с краевыми условиями  $\left. \frac{v_s}{\rho} \right|_{\rho=0} < \infty$ ,  $v_s|_{\rho=1} = B_s$ , где  $B_s$  — пока неизвестные постоянные. Интегрирование (6) для каждого  $s$  сводится к решению линейного уравнения вида

$$Av_s + \frac{u_0^2}{v_0} v_s = f_s(\rho); \quad \left. \frac{v_s}{\rho} \right|_{\rho=0} < \infty; \quad v_s|_{\rho=1} = B_s, \quad (7)$$

где  $f_s(\rho)$  — известны, если  $v_0, u_0; v_1, u_1; \dots, v_{s-1}, u_{s-1}$  уже найдены.

Докажем вначале однозначную разрешимость задачи (3) — (4а). Для этого введем новую функцию  $w_0 = v_0/\rho - T$ . Из (3) — (4а) получаем

$$w_0 = \int_{\rho}^1 \frac{1}{t^3} dt \int_0^t \frac{\Phi^2(\tau)}{\tau(w_0 + T)^2} d\tau \equiv Lw_0. \quad (8)$$

Пусть  $S_R^*$  — сфера в пространстве  $C[0, 1]$ :  $w \in S_R^*$ , если  $\|w\|_C \leq R$ ;  $K$  — конус положительных функций;  $K_R = S_R^* \cap K$ .  $K_R$  — выпуклое множество. Легко показать, что оператор  $L$  непрерывен и переводит  $K_R$  в его компактную часть. Тогда, по теореме Шаудера  $(8)$ , получаем, что уравнение (8) имеет решение.

Из (8) вытекает, что  $v_0 = \rho w_0 \geq 0$ . Это позволяет теперь доказать единственность решения задачи (3) — (4а), а также установить однозначную разрешимость задачи (7). Отметим, что в случае задачи (3), (4д) для существования решения необходимо предположить, что  $\Phi(1) = 0$ .

Функции типа пограничного слоя  $h_s(\rho)$ ,  $g_s(\rho)$  получают с помощью 2-го итерационного процесса. Для этого разности  $v - v^n$  и  $u - u^n$  ищутся

\* Здесь, как и в дальнейшем, мы пользуемся терминологией, введенной в  $(5)$ .

виде

$$v - v^n = \sum_{m=0}^n \varepsilon^m h_m, \quad u - u^n = \sum_{j=0}^n \varepsilon^j g_j. \quad (9)$$

Пусть далее  $r = 1 - \rho$  и  $v_k = \sum_{l=0}^n v_{kl} r^l$ ,  $u_k = \sum_{l=0}^n u_{kl} r^l$  — соответствующие разложения в ряд Тейлора в точке  $r = 0$ .

Для определения  $g_s, h_s$  получаем системы линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами:

$$\frac{d^2 h_i}{dt^2} = 0, \quad h_i|_{t=\infty} \quad (i = 0, 1); \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 h_{s+2}}{dt^2} = & R_1 h_{s+1} + R_2 h_s - \sum_{k+j+l=s} t^l u_{kl} g_j + \sum_{k+j+l+1=s} t^{l+1} u_{kl} g_j - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{j+i=s} g_j g_i + \frac{1}{2} \sum_{j+i+1=s} t g_j g_i, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 g_s}{dt^2} - v_{00} g_s = & R_1 g_{s-1} + R_2 g_{s-2} + \sum_{k+j+l=s} t^l v_{kl} g_j - \sum_{k+j+l+1=s} t^{l+1} v_{kl} g_j + \\ & + \sum_{j+m=s} g_j h_m - \sum_{j+m+1=s} t g_j h_m + \sum_{k+m+l=s} t^l u_{kl} h_m - \sum_{k+m+l+1=l} t^{l+1} u_{kl} h_m, \quad (11) \end{aligned}$$

где  $R_1(\cdot) \equiv 2t \frac{d^2(\cdot)}{dt^2} + \frac{d(\cdot)}{dt}$ ,  $R_2(\cdot) \equiv -t^2 \frac{d^2(\cdot)}{dt^2} - t \frac{d(\cdot)}{dt} + (\cdot)$ ,  
 $g_{-2} = g_{-1} = 0$ ,  $v_{00} = T > 0$  ( $s = 0, 1, \dots$ )

с краевыми условиями  $g_s|_{t=0} = -u_{s0}$ ;  $g_s|_{t=\infty} = 0$ ;  $h_{s+2}|_{t=\infty} = 0$ . Из (10) видно, что  $h_0 = h_1 \equiv 0$ . Теперь определяем константы  $B_s$ , полагая  $B_s = -h_s(0)$ .

В силу (10) получаем из (11), что  $g_0(\rho) = -u_{00} e^{-\sqrt{T} \frac{1-\rho}{\varepsilon}}$ , т. е.  $g_0$  — функция типа пограничного слоя нулевого порядка.

Функции  $\alpha_s(\rho)$  и  $\beta_s(\rho)$  компенсируют невязку в выполнении граничных условий при  $\rho = 0$  соответственно для функций  $h_s(\rho)$  и  $g_s(\rho)$ .  $\alpha_s, \beta_s$  — бесконечно дифференцируемы и удовлетворяют условиям

$$\alpha_s = \begin{cases} -h_s(0), & \text{если } 0 \leq \rho \leq 1/10, \\ 0, & \text{если } 1/5 \leq \rho \leq 1; \end{cases} \quad \beta_s = \begin{cases} -g_s(0), & \text{если } 0 \leq \rho \leq 1/10, \\ 0, & \text{если } 1/5 \leq \rho \leq 1. \end{cases}$$

3. Положим  $\varphi_k = v - R_k$  и  $\psi_k = u - S_k$ . При доказательстве сходимости исходим из оценки

$$\begin{aligned} A(v - \varphi_k) - \frac{1}{2}(u^2 - \psi_k^2) &= O(\rho \varepsilon^{k+1})^*, \\ \varepsilon^2 A(u - \psi_k) + (uv - \varphi_k \psi_k) &= O(\rho \varepsilon^{k+1}). \end{aligned} \quad (12)$$

Лемма 1 (Н. Ф. Морозов (4)). Для решения задачи (1) — (2а)  $v \geq 0$ .

Лемма 2. Для достаточно малых  $\varepsilon$  ( $0 < \varepsilon < \varepsilon_1$ ) для всех  $\rho \in [0, 1]$  справедливо: 1)  $\varphi_k \geq 0$ ; 2)  $\min(\varphi_k/\rho) > T/2$ .

Лемма 3. Для  $R_k$  и  $S_k$  справедлива энергетическая оценка

$$\begin{aligned} \int_0^1 \left| \frac{dR_k}{d\rho} \right|^2 d\rho + \frac{1}{2} \int_0^1 \frac{R_k^2}{\rho^2} d\rho + \varepsilon^2 \int_0^1 \left| \frac{dS_k}{d\rho} \right|^2 d\rho + \frac{\varepsilon^2}{2} \int_0^1 \frac{S_k^2}{\rho^2} d\rho + \frac{T}{4} \int_0^1 S_k^2 d\rho \leq \\ \leq C \varepsilon^{k+1} \int_0^1 (|R_k| + |S_k|) d\rho. \end{aligned} \quad (13)$$

\* Мы говорим, что  $f(\rho, \varepsilon) = O(\rho \varepsilon^{k+1})$ , если  $|f(\rho, \varepsilon)| \leq C \rho \varepsilon^{k+1}$ , где  $C$  — постоянная, не зависящая от  $\rho$  и  $\varepsilon$ .

Теорема 1. Для задачи (1), (2а) имеют место асимптотически представления (5), где для  $R_k$  и  $S_k$  справедливы следующие оценки:

$$\max_{0 \leq \rho \leq 1} |R_k(\rho)| \leq C_1 \varepsilon^{k+1}, \quad \max_{0 \leq \rho \leq 1} |S_k(\rho)| \leq C_2 \varepsilon^{k+1/2} \quad (k = 0, 1, 2, 3, \dots, n); \quad (14)$$

$$\max_{0 \leq \rho \leq 1} \left| \frac{dR_k}{d\rho} \right| \leq C_3 \varepsilon^{k+1} \quad (k = 0, 1, 2, \dots);$$

$$\max_{0 \leq \rho \leq 1} \left| \frac{dS_k}{d\rho} \right| \leq C_4 \varepsilon^{k-1} \quad (k = 2, 3, \dots); \quad (15)$$

$$\max_{0 \leq \rho \leq 1} \left| \frac{d^2 R_k}{d\rho^2} \right| \leq C_5 \varepsilon^{k-1/2} \quad (k = 1, 2, \dots);$$

$$\max_{0 \leq \rho \leq 1} \left| \frac{d^2 S_k}{d\rho^2} \right| \leq C_6 \varepsilon^{k-5/2} \quad (k = 3, 4, \dots). \quad (16)$$

4. Разложения вида (5) справедливы и для задач (1), (2b); (1), (2c) и (1) (2d). При этом в случае (1), (2b)

$$g_0 = -u_{00} \exp \left[ -\sqrt{v_{00}} \frac{1-\rho}{\varepsilon} \right], \quad v_{00} > 0 \quad (17)$$

и справедливы оценки (14)–(16). В случае (1)–(2c)

$$g_0 = -\frac{M\varepsilon}{\sigma\varepsilon + \sqrt{v_{00}}} \exp \left[ -\sqrt{v_{00}} \frac{1-\rho}{\varepsilon} \right], \quad (18)$$

где  $M = \frac{du_0}{d\rho} + \frac{\sigma}{\rho} u_0|_{\rho=1}$ .

В случае (1), (2d)

$$\frac{d^2 g_0}{dt^2} - v_{01} \varepsilon t g_0 = 0; \quad v_{01} > 0, \quad g_0|_{t=0} = -u_{00}, \quad g_0|_{t=\infty} = 0. \quad (19)$$

Решение уравнения (19) выражается через функции Эйри (<sup>9</sup>).

5. Ширина участка краевого эффекта  $O(\varepsilon |\ln \varepsilon|)$ .

6. Указанные построения и доказательства сходимости распространяются на уравнения (1) с более общими краевыми условиями (<sup>7</sup>)

$$\begin{aligned} \frac{dv}{d\rho} - \left( \sigma - \frac{\varepsilon}{k_1} \right) \frac{v}{\rho} \Big|_{\rho=1} = 0, \quad \frac{du}{d\rho} + \left( \sigma + \frac{k_2}{\varepsilon^3} \right) \frac{u}{\rho} \Big|_{\rho=1} = 0, \\ \frac{v}{\rho} \Big|_{\rho=0} < \infty, \quad \frac{u}{\rho} \Big|_{\rho=0} < \infty. \end{aligned} \quad (20)$$

Для  $g_0$  получаем

$$g_0 = -\frac{M_1}{\sqrt{v_{00}\varepsilon^2 + \sigma\varepsilon^3 + k_2}} \exp \left[ -\sqrt{v_{00}} \frac{1-\rho}{\varepsilon} \right], \quad (21)$$

где  $M_1 = \varepsilon^3 \frac{du_0}{d\rho} + (\varepsilon^3 \sigma + k_2) u_0|_{\rho=1}$ .

7. Применяемый метод позволяет рассмотреть также уравнения больших прогибов кольцеобразных пластинок.

Работа выполнена в семинаре по нелинейным задачам при Ростовском-на-Дону государственном университете.

Поступило  
20 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Феодосьев, Упругие элементы точного приборостроения, М., 1949.  
<sup>2</sup> А. С. Вольмир, Гибкие пластины и оболочки, 1956. <sup>3</sup> И. И. Воронич, ДАН, 105, № 1 (1955). <sup>4</sup> Н. Ф. Морозов, ДАН, 123, № 3, 417 (1958). <sup>5</sup> М. И. Вишик, Л. А. Люстерник, УМН, 12, в. 5 (77), 3 (1957). <sup>6</sup> М. И. Вишик, Л. А. Люстерник, ДАН, 121, № 5, 778 (1958). <sup>7</sup> Сб. Теория гибких и круглых пластинок, ИЛ, 1957. <sup>8</sup> М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, 1956. <sup>9</sup> В. А. Фок, Таблицы функции Эйри, М., 1946. <sup>10</sup> E. Bromberg, Comm. Pure and Appl. Math., 9, № 4, 633 (1956).



Б. А. АРБУЗОВ, А. Н. ТАВХЕЛИДЗЕ и Р. Н. ФАУСТОВ

# К ВОПРОСУ О МАССЕ ФЕРМИОНА В $\gamma^5$ -ИНВАРИАНТНОЙ МОДЕЛИ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ПОЛЯ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 21 II 1961)

В ряде недавно появившихся работ <sup>(1)</sup> предпринята попытка получить конечную массу фермиона в  $\gamma^5$ -инвариантных теориях. Массовые поправки, вычисленные в любом порядке теории возмущений, в этом случае равны нулю. Это обстоятельство, однако, не служит доказательством того, что масса не может возникнуть из-за взаимодействия, так как для правильного применения теории возмущений, согласно положению, высказанному Н. Н. Боголюбовым <sup>(2)</sup>, нужно предварительно снять вырождение. Например, снятие вырождения, связанного с сохранением числа частиц, позволяет получить правильное решение в теории сверхпроводимости, которое не может быть получено по обычной теории возмущений. При рассмотрении вопроса о массе фермиона вырождение связано с инвариантностью относительно группы  $\gamma^5$ -преобразований:

$$\psi \rightarrow e^{i\gamma^5\varphi}, \quad \bar{\psi} \rightarrow \bar{\psi} e^{i\gamma^5\varphi}. \quad (1)$$

После снятия вырождения величины, не инвариантные относительно  $\gamma^5$ -преобразований, могут получить конечные приращения, в частности, возможно появление массы фермиона.

В отличие от работ <sup>(1)</sup>, мы рассмотрим модели, в которых отсутствуют расходимости, а именно, системы фермионных полей, взаимодействующих с действительным векторным полем в двумерном пространстве — времени. Модель взаимодействия безмассового фермиона с векторным мезоном, обладающим массой, изучалась в работах <sup>(3)</sup>, где показано, что она с помощью канонического преобразования сводится к задаче без взаимодействия, и, следовательно, функция Грина не имеет дополнительных полюсов кроме  $p^2 = 0$ . Применим предлагаемый метод прежде к этой модели, так как здесь мы имеем возможность сравнить результат с точным решением.

Лагранжиан рассматриваемой системы имеет вид (мы будем следовать обозначениям <sup>(4)</sup>):

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(x) &= \mathcal{L}_0(x) + \mathcal{L}_1(x), \\ \mathcal{L}_0(x) &= \frac{i}{2} \sum_n \left\{ \bar{\psi}(x) \gamma^n \frac{\partial \psi}{\partial x^n} : - : \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x^n} \gamma^n \psi(x) : \right\} - \\ &- \frac{i}{2} \sum_{k,n} g^{kk} g^{nn} : \frac{\partial A_k}{\partial x^n} \frac{\partial A_k}{\partial x^n} : + \frac{\mu^2}{2} \sum_n g^{nn} : A_n(x) A_n(x) :, \\ \mathcal{L}_1(x) &= g \sum_n : \bar{\psi}(x) \gamma^n \psi(x) A_n(x) :, \quad n, k = 0, 1. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $\psi$  — оператор фермионного поля и  $A_n$  — операторы действительного векторного поля со спариванием в диагональной форме.

В соответствии с предыдущими замечаниями, введем в лагранжиан бесконечно малый член

$$- \lambda : \bar{\psi}(x) \psi(x) :,$$

снимающий вырождение, связанное с группой (1). Предполагая возможность появления массы, запишем полный лагранжиан в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(x) &= \mathcal{L}'_0(x) + \mathcal{L}'_1(x), \\ \mathcal{L}'_0(x) &= \mathcal{L}_0(x) - m : \bar{\psi}(x) \psi(x) :, \\ \mathcal{L}'_1(x) &= \mathcal{L}_1(x) + (m - \lambda) : \bar{\psi}(x) \psi(x) :. \end{aligned} \quad (3)$$

Поскольку масса фермиона явно учтена в переопределенном свободном лагранжиане  $\mathcal{L}'_0$ , мы потребуем, чтобы все массовые поправки в сумме равнялись нулю. Это требование приводит к уравнению

$$\Sigma(p)|_{p^2=m^2} = \lambda - m + \Sigma^*(p)|_{p^2=m^2} = 0, \quad (4)$$

где  $\Sigma(p)$  — полный массовый оператор, полученный из лагранжиана взаимодействия  $\mathcal{L}'_1$ . Будем называть уравнение (4) «уравнением компенсаций» по аналогии с теорией сверхпроводимости <sup>(5)</sup>. Используя (1) и конкретный вид лагранжиана (3), можно показать инвариантность уравнения компенсации относительно группы  $\gamma^5$ -преобразований. Уравнение (4) в низшем порядке теории возмущений при условии  $g^2/\mu^2 \ll 1$  имеет вид:

$$m - \lambda = \frac{g^2 m}{2\pi\mu^2} \ln \frac{\mu^2}{m^2}. \quad (5)$$

При  $\lambda \rightarrow 0$  это уравнение имеет решения: тривиальное, которое соответствует теории возмущений,  $m = 0$ , и нетривиальное  $m^2 = \mu^2 e^{-2\pi\mu^2/g^2}$ , содержащее неаналитическую зависимость от константы связи. С целью получения высших приближений в уравнении (4), применим метод ренормализационной группы <sup>(4)</sup> с учетом компенсации массовых поправок. Инвариантный заряд в этом случае оказывается равным единице, и уравнение компенсации принимает форму

$$m \exp \left\{ - \frac{g^2}{2\pi\mu^2} \ln \frac{\mu^2}{m^2} \right\} = 0. \quad (6)$$

Уравнение (6), в отличие от (5), имеет только нулевое решение, что соответствует выводам, полученным из точного решения модели.

Применим изложенный метод к двухфермионной модели с векторной связью с лагранжианом взаимодействия

$$\mathcal{L}_1 = \sum_n : \left\{ g_1 \bar{\psi} \gamma^n \psi + g_2 \bar{\chi} \gamma^n \chi + \frac{g}{\sqrt{2}} (\bar{\chi} \gamma^n \psi + \bar{\psi} \gamma^n \chi) \right\} A_n : , \quad (7)$$

где  $\psi$  и  $\chi$  — операторы двух различных спинорных полей.

Предполагая возможность возникновения массы у обоих фермионов, произведем преобразование лагранжиана аналогично (3) и получим систему уравнений компенсации

$$\begin{aligned} \Sigma_1(p)|_{p^2=m_1^2} &= \lambda_1 - m_1 + \Sigma_1^*(p)|_{p^2=m_1^2} = 0, \\ \Sigma_2(p)|_{p^2=m_2^2} &= \lambda_2 - m_2 + \Sigma_2^*(p)|_{p^2=m_2^2} = 0, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\Sigma_{1,2}(p)$  — полные массовые операторы полей  $\psi$  и  $\chi$ .

Рассмотрим систему уравнений компенсации в низшем порядке теории возмущений при  $g_1^2/\mu^2, g_2^2/\mu^2, g^2/\mu^2 \ll 1$ :

$$\begin{aligned} m_1 - \lambda_1 &= \frac{g_1^2 m_1}{2\pi\mu^2} \ln \frac{\mu^2}{m_1^2} + \frac{g^2 m_2}{2\pi\mu^2} \ln \frac{\mu^2}{m_2^2}, \\ m_2 - \lambda_2 &= \frac{g_2^2 m_2}{2\pi\mu^2} \ln \frac{\mu^2}{m_2^2} + \frac{g^2 m_1}{2\pi\mu^2} \ln \frac{\mu^2}{m_1^2}. \end{aligned} \quad (9)$$

При  $\lambda_{1,2} = 0$ , кроме тривиального решения  $m_1 = m_2 = 0$ , имеется и нетривиальное, которое с логарифмической точностью можно записать в виде

$$\begin{aligned} m_1^2 - m_2^2 \sim m^2 &= \mu^2 \exp \left\{ -\frac{\pi\mu^2}{g_1^2 g_2^2 - g^4} (g_2^2 + g_2^2 - \sqrt{(g_1^2 - g_2^2)^2 + 4g^4}) \right\}, \\ \frac{m_1^2}{m_2^2} &= \frac{g_1^2 - g_2^2 + \sqrt{(g_1^2 - g_2^2)^2 + 4g^4}}{g_2^2 - g_1^2 + \sqrt{(g_1^2 - g_2^2)^2 + 4g^4}}. \end{aligned} \quad (10)$$

Из (10) видно, что показатель экспоненты отрицателен, следовательно,  $m^2 \ll \mu^2$  и решение имеет «сверхпроводящий характер». Здесь, так же как и в предыдущей задаче, можно просуммировать некоторые классы главных диаграмм, при этом результат, полученный в низшем порядке, качественно не изменяется. Разумеется, остается открытым вопрос о корректности суммирования выбранных классов диаграмм и, следовательно, о возможности сверхпроводящего решения для массы. В теории сверхпроводимости Н. Н. Боголюбовым<sup>(6)</sup> было показано, что для модельного гамильтониана Бардина решение уравнения компенсации асимптотически совпадает с точным решением. Это также дает нам основание надеяться, что решение уравнения компенсации качественно отражает черты точного решения.

Авторы выражают глубокую благодарность акад. Н. Н. Боголюбову и А. А. Логунову за постоянное внимание к работе и обсуждения.

Объединенный институт  
ядерных исследований

Поступило  
8 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Y. Nambu, G. Iona-Lasinio, Preprint EFINS-60-40; R. E. Marshak, S. Okubo, Preprint; В. Г. Вакс, А. И. Ларкин, Препринт Инст. атомн. энергии АН СССР. <sup>2</sup> N. N. Bogolyubov, Physica, 26, Suppl. 1 (1960). <sup>3</sup> V. Glaser, B. Jakšić, Nuovo Cim., 11, 877 (1959); I. Soln, Nuovo Cim., 18, 914 (1960). <sup>4</sup> Н. Н. Боголюбов, Д. В. Ширков, Введение в теорию квантованных полей, М., 1957. <sup>5</sup> Н. Н. Боголюбов, ЖЭТФ, 34, 58 (1958). <sup>6</sup> Н. Н. Боголюбов, О модельном гамильтониане в теории сверхпроводимости, Препринт Объединен. инст. ядер. исслед., P-511.

В. Л. ЕРМОЛАЕВ

## СФЕРЫ ДЕЙСТВИЯ ТУШЕНИЯ В СЛУЧАЕ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ПО ТРИПЛЕТНЫМ УРОВНЯМ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 27 II 1961)

Настоящая работа посвящена определению сфер действия тушения для безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между триплетными уровнями в явлении сенсibilизованной фосфоресценции органических соединений в твердых растворах, обнаруженном А. Н. Терениным и автором в 1952 г. (<sup>1,2</sup>). В последних работах автора и А. Н. Теренина (<sup>3-5</sup>) было показано, что явление сенсibilизованной фосфоресценции органических соединений обусловлено обменно-резонансными взаимодействиями триплетной и невозбужденной молекул. Обменно-резонансные взаимодействия разворачиваются при слабом наложении периферических частей электронных оболочек возбужденной молекулы донора энергии с невозбужденной молекулой акцептора и приводят к безызлучательному переносу электронной энергии от первой ко второй (<sup>6</sup>). В отличие от индуктивно-резонансного взаимодействия (<sup>7-9</sup>), в случае которого эффективный перенос энергии наблюдается только для разрешенных переходов в акцепторе энергии, обменно-резонансные взаимодействия могут индуцировать в акцепторе энергии также запрещенные переходы, в том числе интеркомбинационно-запрещенные синглет-триплетные переходы (<sup>6</sup>). В работах (<sup>3-5</sup>) отмечалось также, что в случае сенсibilизованной фосфоресценции зависимость величины тушения фосфоресценции донора  $I_0/I$  от концентрации акцептора в твердом растворе хорошо описывается формулой Ф. Перрена (<sup>10,9</sup>)

$$I_0/I = \exp(vN'C),$$

где  $I_0$  и  $I$  — интенсивности фосфоресценции донора соответственно без акцептора и с акцептором;  $N' = 6,02 \cdot 10^{20}$  — число молекул растворенного вещества в 1 см<sup>3</sup> раствора при концентрации 1 моль/л;  $C$  — концентрация в молях на литр;  $v$  — сфера действия тушения в куб. сантиметрах, не зависящая от концентрации компонентов для данной пары донора и акцептора энергии \*. В данной работе мы проверили выполнимость формулы Ф. Перрена в более широком интервале изменения величины тушения и определили с ее помощью сферы действия тушения  $v$  для большого числа комбинаций донора и акцептора энергии. Были измерены также относительные выходы сенсibilизованной фосфоресценции, т. е. отношение числа квантов, излучаемых в виде фосфоресценции акцептора, к квантовой интенсивности потушенной части свечения донора ( $\eta_A / (\eta_D - \eta_D)$ ).

Измерения интенсивности и спектров люминесценции производились на светосильной спектрометрической установке, описанной ранее (<sup>4,11</sup>). Измеряемые растворы наливались в плоские одинаковые увиолевые кюветы, погружаемые в плоскостенный увиолевый дьюаровский стакан с жидким воздухом или азотом. Возбуждение осуществлялось ртутными линиями

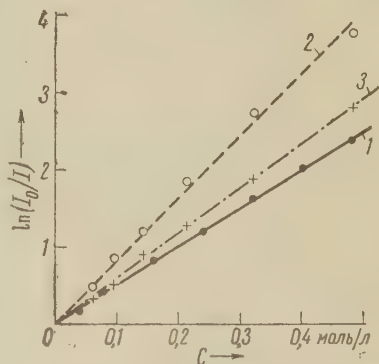
\* При выводе формулы Ф. Перрена предполагается наличие вокруг возбужденной молекулы донора хорошо ограниченной сферы действия тушения, при попадании в которую молекулы тушителя происходит «мгновенное» тушение.



у 3650 или 3340 Å через монохроматор с дифракционной решеткой. Измерения тушения и спектров проводились при непрерывном возбуждении (при коротком времени затухания фосфоресценции  $\tau \leq 10^{-2}$  сек.) или с двухдисковым фосфороскопом ( $\tau \geq 10^{-1}$  сек.). В качестве растворителя использовалась спиртово-эфирная смесь (2 : 1 по объему), замерзающая при 77° К в виде стекла. Очистка веществ и растворителей была описана ранее (12, 4, 11).

На рис. 1 приведены примеры зависимости тушения фосфоресценции донора энергии от концентрации акцептора. Из рисунка видно, что формула Ф. Перрена выполняется достаточно хорошо во всем исследованном

Рис. 1. Зависимость логарифма величины тушения фосфоресценции донора энергии ( $\ln(I_0/I)$ ) от концентрации акцептора  $C$  для различных комбинаций донора и акцептора. 1 — бензофенон + 1-бромнафталин; 2 — карбазол + нафталин; 3 — фенантрен + нафталин. Все в спиртово-эфирной смеси 93° К. Возбуждение осуществлялось в области спектра, где поглощают только молекулы донора энергии,  $\lambda$  3650 Å для бензофенона (1) и  $\lambda$  3340 Å для карбазола и фенантрена (2 и 3)



интервале концентраций акцептора. По наклону прямых можно определить сферу действия тушения донора акцептором из формулы:

$$v = (\ln I_0 / I)(N'C)^{-1} \text{ см}^3.$$

Определенные таким образом сферы действия тушения приведены в табл. 1. Размеры сфер действия указывают на то, что для развития обменно-резонансных взаимодействий, завершающихся безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения, достаточно весьма незначительного перекрытия периферических частей электронных оболочек взаимодействующих молекул. Если принять, что обе взаимодействующие молекулы имеют форму шаров, то получим для расстояния  $R$  между центрами молекул, при котором имеет место безызлучательный перенос энергии по триплетным уровням, значения, приведенные в табл. 1.

В последнем столбце таблицы приведены относительные выходы сенсibilизированной фосфоресценции. Величина  $\eta_A / (\eta_{0D} - \eta_D)$  постоянна при всех исследованных концентрациях донора и акцептора энергии, но сильно зависит от вида молекул донора и акцептора энергии. Для приведенных в таблице комбинаций донора и акцептора относительный выход сенсibilизированной фосфоресценции изменяется от 0,07 до 1,0. Причины, определяющие величину относительного выхода сенсibilизированной фосфоресценции, пока неясны. Однако явление сенсibilизированной фосфоресценции позволяет возбуждать молекулу акцептора непосредственно в триплетное состояние, минуя флуоресцентное, что, естественно, представляет интерес с точки зрения возможности разделения процессов тушения, развертывающихся в флуоресцентном и фосфоресцентном состоянии органических молекул.

Измеренные нами величины сфер действия тушения представляют особый интерес в связи с недавно проведенными Бекстремом и Сандросом (13) опытами по наблюдению явления переноса энергии по триплетным уровням в жидких растворах. При расчетах Бекстрем и Сандрос полагали сферу действия тушения триплетного состояния равной кинетической. Наши данные указывают, что на самом деле сферы действия несколько превышают кинетические. Большая эффективность переноса энергии по триплетным уров-

Сферы действия тушения и квантовые выходы в явлении сенсibilизированной флуоресценции \*

| №№ | Донор                      | Акцептор        | $\nu \cdot 10^{21}$ в см <sup>3</sup> | R в А | $\eta_A(\eta_D - \eta_D)$ |
|----|----------------------------|-----------------|---------------------------------------|-------|---------------------------|
| 1  | Бензальдегид               | Нафталин        | 6,8**                                 | 12    | 0,13**                    |
| 2  | Бензальдегид               | 1-Хлорнафталин  | 7,0                                   | 12    | 0,22                      |
| 3  | Бензальдегид               | 1-Бромнафталин  | 7,2                                   | 12    | 0,27                      |
| 4  | Бензофенон                 | Нафталин        | 8,6                                   | 13    | 0,07                      |
| 5  | Бензофенон                 | 1-Метилнафталин | 9,5                                   | 13    | 0,07                      |
| 6  | Бензофенон                 | 1-Хлорнафталин  | 9,5                                   | 13    | 0,12                      |
| 7  | Бензофенон                 | 1-Бромнафталин  | 8,6                                   | 13    | 0,20                      |
| 8  | Бензофенон                 | 1-Иоднафталин   | 8,6                                   | 13    | 0,35                      |
| 9  | Бензофенон                 | Хинолин         | 7,2                                   | 12    | 0,14                      |
| 10 | Ацетофенон                 | Нафталин        | 6,0                                   | 11    | 0,10                      |
| 11 | <i>n</i> -Хлорбензальдегид | Нафталин        | 6,7                                   | 12    | 0,14                      |
| 12 | <i>n</i> -Хлорбензальдегид | 1-Бромнафталин  | 6,2                                   | 11    | 0,49                      |
| 13 | <i>o</i> -Хлорбензальдегид | Нафталин        | 5,4                                   | 11    | 0,11                      |
| 14 | <i>m</i> -Иодбензальдегид  | Нафталин        | 5,8                                   | 11    | 0,11                      |
| 15 | <i>m</i> -Иодбензальдегид  | 1-Бромнафталин  | 5,7                                   | 11    | 0,30                      |
| 16 | Ксантон                    | Нафталин        | 9,2                                   | 13    | 0,11                      |
| 17 | Антрахинон                 | Нафталин        | 5,9                                   | 11    | 0,10                      |
| 18 | Антрахинон                 | 1-Бромнафталин  | ~7,6                                  | ~12   | ~0,27                     |
| 19 | Трифениламин               | Нафталин        | 9,3                                   | 13    | 0,07                      |
| 20 | Карбазол                   | Нафталин        | 14                                    | 15    | 0,08                      |
| 21 | Фенантрен                  | Нафталин        | 10                                    | 13    | 0,30                      |
| 22 | Фенантрен                  | 1-Хлорнафталин  | 11                                    | 14    | 0,73                      |
| 23 | Фенантрен                  | 1-Бромнафталин  | ~11                                   | ~14   | ~0,99                     |

\* Все измерения проводились в спиртово-эфирной смеси при 93 или 77° К. Для №№ 1—16 возбуждение осуществлялось ртутной линией у 3650 А, для №№ 17—23 — у 3340 А.

\*\* Точность определения величин  $\nu$  и  $\eta_A/(\eta_D - \eta_D)$  составляет 10—15 %.

ням в жидких растворах свидетельствует о необходимости учета такого рода процессов в фотохимических реакциях в жидких растворах и парах, которые, как было впервые показано А. Н. Терениным<sup>(14)</sup>, часто протекают с активным участием триплетного состояния реагирующих молекул. С другой стороны, это обстоятельство намечает также возможность изменить ход фотохимической реакции, используя перенос энергии по триплетным уровням. Путем добавления в раствор подходящего вещества — акцептора энергии можно дезактивировать триплетное состояние реагирующей молекулы, оставив флуоресцентное. Для этого необходимо подобрать тушитель, триплетный уровень которого был бы ниже, а флуоресцентный выше соответствующих уровней фотохимически активного вещества.

В заключение я считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность моему учителю А. Н. Теренину за внимание к данной работе.

Поступило  
22 II 1961

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, ДАН, 85, 547 (1952). <sup>2</sup> В. Л. Ермолаев, А. Н. Теренин, Сборн. Памяти С. И. Вавилова, Изд. АН СССР, 1952, стр. 137. <sup>3</sup> V. Ermolaev, A. Terenin, J. chim. phys., 55, 698 (1958). <sup>4</sup> В. Л. Ермолаев, Диссертация, Гос. опт. инст., Л., 1958. <sup>5</sup> В. Л. Ермолаев, Оптика и спектроскопия, 6, (1959). <sup>6</sup> D. L. Dexter, J. Chem. Phys., 21, 836 (1953). <sup>7</sup> С. И. Вавилов, Микроструктура света, Собр. соч., 2, 1952, стр. 383. <sup>8</sup> М. Д. Галанин, Диссертация, Физ. инст. им. П. Н. Лебедева АН СССР, 1955; Тр. Физ. инст. им. П. Н. Лебедева АН СССР, 12, 3 (1960). <sup>9</sup> Th. Förster, Ann. Phys., 2 55 (1948); Fluoreszenz organischer Verbindungen, Göttingen, 1951; Discus. Farad. Soc., № 27, 7 (1959). <sup>10</sup> F. Perrin, C. R., 178, 1978 (1924). <sup>11</sup> В. Л. Ермолаев, К. К. Свитащев, Оптика и спектроскопия, 7, 664 (1959). <sup>12</sup> А. Теренин, В. Ермолаев, Trans. Farad. Soc., 52, 1042 (1956). <sup>13</sup> H. L. J. Väckström, K. Sandros, J. Chem. Phys., 23, 2197 (1955); Acta chem. Scand., 12, 823 (1958); 14, 48 (1960). <sup>14</sup> А. Н. Теренин, Acta phys.-chim. URSS, 18, 210 (1943); Фотохимия красителей и родственных органических соединений, Изд. АН СССР, 1947.

А. И. ОСИПОВ

О ВЕРОЯТНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ  
КИСЛОРОДА ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ С МОЛЕКУЛОЙ  
ДВУОКСИ АЗОТА

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 15 III 1961)

В настоящее время одним из перспективнейших методов исследования процессов обмена энергии при столкновении молекул, находящихся на высоких колебательных уровнях, является метод импульсного фотолиза, разработанный Норришом и сотр. (<sup>1-3</sup>). В частности, в экспериментах, изложенных в (<sup>3</sup>), колебательно возбужденные молекулы кислорода с преимущественным распределением на 8-м уровне получались при импульсном фотолизе двуокиси хлора, а также двуокиси азота в присутствии больших количеств азота и других газов. Производя измерения интенсивности полос поглощения кислорода, соответствующих  $n = 6$ , в различные моменты времени после прекращения облучения, Норриш с сотр. определили время полураспада заселенности молекул кислорода на 6-м колебательном уровне и оценили эффективность превращения колебательного кванта кислорода при столкновении с другими молекулами.

Теоретическое рассмотрение процессов, приводящих к дезактивации колебательно возбужденных молекул кислорода, образовавшихся при импульсном фотолизе двуокиси хлора, было проведено в работах (<sup>4,5</sup>). В случае дезактивации кислорода, образовавшегося при импульсном фотолизе двуокиси азота, элементарный процесс, приводящий к дезактивации, известен. Экспериментально установлено, что возбужденная молекула кислорода теряет свою колебательную энергию при столкновении с неразложившимися молекулами двуокиси азота. В связи с этим возникает задача: исходя из экспериментальных известных значений времени полураспада молекул кислорода, находящихся на 6-м колебательном уровне, определить вероятность превращения колебательной энергии кислорода при столкновении с молекулой двуокиси азота. Решению этой задачи и посвящена настоящая работа.

Экспериментальные данные, относящиеся к дезактивации кислорода, образовавшегося при импульсном фотолизе двуокиси азота, следующие (<sup>3</sup>). Состав смеси, подвергавшейся импульсному фотолизу:  $\text{NO}_2$  (1 мм рт. ст.),  $\text{N}_2$  (580 мм рт. ст.). Продолжительность импульса  $\sim 10$  мсек; максимальная доля разложившихся молекул двуокиси азота 60%; время полураспада заселенности молекул кислорода на 6-м колебательном уровне 75 мсек; промежуток времени между началом импульса и началом наблюдения 150 мсек, температура комнатная. В дальнейшем будем считать, что  $T = 288^\circ \text{K}$ .

Система уравнений, описывающая процесс колебательной релаксации молекул  $\text{O}_2$ , находящихся на 6-м колебательном уровне, имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dx_8}{dt} &= -ZP_{8,7}x_8, \\ \frac{dx_7}{dt} &= Z(P_{8,7}x_8 - P_{7,6}x_7), \\ \frac{dx_6}{dt} &= Z(P_{7,6}x_7 - P_{6,5}x_6), \end{aligned} \quad (1)$$



где  $x_n(t)$  — концентрация молекул  $O_2$  на  $n$ -м уровне;  $Z$  — число столкновений молекулы  $O_2$  с молекулами  $NO_2$  в сек.  $P_{n, n-1}$  — вероятность перехода молекулы кислорода из  $n$ -го колебательного состояния в  $(n-1)$ -е, рассчитанная на одно столкновение.

Система уравнений (1) описывает переходы между уровнями, которые в первом приближении можно считать эквидистантными. В этом случае для определения  $P_{n, n-1}$  можно воспользоваться моделью гармонического осциллятора, т. е. считать, что  $P_{n, n-1} = nP_{10}$ . Величина  $P_{10}$  характеризует вероятность перехода  $1 \rightarrow 0$  для осциллятора, колебательный квант которого равен среднему колебательному кванту молекулы  $O_2$  для рассматриваемых уровней. При написании системы (1) учитывали лишь процессы дезактивации молекул  $O_2$ , процессами возбуждения  $O_2$  при столкновениях пренебрегали. Это пренебрежение является законным. В рассматриваемых условиях вероятность возбуждения  $P_{n, n+1} \sim \exp \frac{\hbar\omega}{kT} \sim 10^3$  раз меньше вероятности дезактивации, поэтому в течение времени полураспада процессы возбуждения не будут играть заметную роль, и ими можно пренебречь. Последнее обстоятельство значительно упрощает задачу, так как позволяет свести бесконечную систему уравнений, описывающую процесс колебательной релаксации в общем случае, к замкнутой системе 3 уравнений.

Начальные условия к уравнениям (1) записываются в виде

$$x_n|_{t=0} = x_n(0), \quad (2)$$

где  $x_n(0)$  дает распределение молекул кислорода по колебательным уровням в момент окончания импульса.

Распределение молекул  $O_2$  на 6-м колебательном уровне в любой момент времени находится из решения системы (1) при начальных условиях (2) и имеет вид

$$x_6(t) = x_3(0) 28(1 - e^{-\tau})^2 e^{-6\tau} + x_7(0) 7(1 - e^{-\tau}) e^{-6\tau} + x_8(0) e^{-6\tau}, \quad (3)$$

где  $\tau = tZP_{10}$ .

Для определения времени полураспада заселенности  $x_6(t)$  необходимо знать явный вид  $x_n(0)$ . Поскольку в рассматриваемом случае значение  $x_n(0)$  неизвестно, рассмотрим два предельных случая: время релаксации значительно больше и время релаксации значительно меньше продолжительности импульса (под временем релаксации понимаем величину  $\sim 1/ZP_{6,5}$ ). Определим явный вид  $x_n(0)$  для обоих случаев и найдем соответствующие им времена полураспада. Рассчитанные таким образом времена полураспада будут определять верхнюю и нижнюю границы  $P_{6,5}$ .

В первом предельном случае время релаксации значительно больше продолжительности импульса, поэтому за время импульса распределение молекул  $O_2$  по колебательным уровням не изменится, и в момент окончания импульса молекулы останутся на тех уровнях, на которых они образовались. В рассматриваемых экспериментах возбужденные молекулы  $O_2$  образуются преимущественно на 6-м колебательном уровне, поэтому

$$x_8|_{t=0} = x_8(0); x_n = 0 \text{ для прочих } n. \quad (4)$$

Во втором предельном случае время релаксации значительно меньше продолжительности импульса, поэтому за время импульса молекулы успеют перейти на другие колебательные уровни. Распределение молекул по колебательным уровням в момент окончания импульса можно в этом случае найти из решения системы уравнений, описывающей процесс колебательной релаксации при наличии постоянно действующего источника. Эта система имеет вид



$$\frac{dx_n}{dt} = Z(P_{n+1, n}x_{n+1} - P_{n, n+1}x_n + P_{n-1, n}x_{n-1} - P_{n, n-1}x_n) + N\delta_{n8},$$

$$n = 0, 1, 2, \dots, \quad (5)$$

где  $N$  — мощность источника,  $P_{n, n-1} = nP_{10}$ .

Из простейших физических соображений <sup>(6)</sup> ясно, что решение системы (5), описывающее поведение функции распределения  $x_n(t)$  в моменты времени, значительно превосходящие время релаксации, должно иметь вид

$$x_n(t) = tNx_n^{(0)} + f_n, \quad (6)$$

где  $x_n^{(0)}$  — больцмановская функция, нормированная на единицу, а  $f_n$  — неизвестная функция, которая считается не зависящей от времени.

Подставляя (6) в (5), получаем для определения  $f_n$  алгебраическую систему неоднородных уравнений, причем решение соответствующей однородной сопряженной системы уравнений ортогонально правой части. Решение неоднородной системы уравнений находится двойным суммированием уравнений. В рассматриваемом случае ( $\exp \frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1$ ) решение имеет вид

$$\begin{aligned} f_n &= B(n) e^{-n\theta}, & n \leq 8, \\ f_n &= B(8) e^{-n\theta}, & n > 8, \end{aligned} \quad (7)$$

$$B(n) = \frac{N}{ZP_{10}} \frac{e^{n\theta}}{n}, \quad \theta = \frac{\hbar\omega}{kT}, \quad f_0 = 0.$$

Из (7) видно, что

$$f_n \ll f_8, \quad n \geq 9.$$

Таким образом, во втором предельном случае

$$\begin{aligned} x_n|_{t=0} &= \frac{N}{ZP_{10}} \frac{1}{n} & \text{при } n \leq 8, \\ x_n &= 0 & \text{при } n \geq 9. \end{aligned} \quad (8)$$

Аддитивная больцмановская часть  $t_1Nx_n^{(0)}$ , где  $t_1$  — продолжительность импульса, не рассматривается, так как она несущественна в процессе релаксации. Зная явный вид  $x_n(0)$  и экспериментальное внимание времени полураспада, можно определить  $P_{10}$ .

В первом предельном случае (условие (4))

$$P_{10} = \frac{3,2 \cdot 10^3}{Z}.$$

Во втором предельном случае (условие (8))

$$P_{10} = \frac{2,5 \cdot 10^3}{Z}.$$

С практической точки зрения разница между этими величинами несущественна. Считая, что сечения столкновения  $O_2 - N_2$  и  $O_2 - NO_2$  примерно равны, а доля разложившихся молекул составляет 50%, получаем для  $Z$  величину  $0,4 \cdot 10^7$ . Таким образом,  $P_{6,5} = 6(0,8 - 0,6) \cdot 10^{-3} \sim 5 \cdot 10^{-3}$ . По оценкам Норриша <sup>(3)</sup>  $P_{6,5} > 2 \cdot 10^{-3}$ . Найденное значение  $P_{6,5}$  позволяет сделать некоторые выводы о механизме превращения колебательного кванта  $O_2$ .

Рассмотрим три возможных механизма превращения колебательной энергии при столкновении молекул  $O_2$  и  $NO_2$ : адиабатический переход колебательной энергии  $O_2$  в поступательную, который происходит без

участия электронных оболочек налетающих молекул; неадиабатический переход колебательной энергии  $O_2$  в поступательную; адиабатический переход колебательной энергии  $O_2$  в колебательную энергию  $NO_2$ . Вероятность  $P_{6,5}$  в первом процессе примерно равна вероятности аналогичного процесса при столкновении молекул  $O_2$  и  $N_2$  и составляет величину порядка  $10^{-6}$  <sup>(5)</sup>. Для оценки вероятности  $P_{6,5}$  при неадиабатическом переходе энергии можно воспользоваться известными значениями вероятности для  $NO$  <sup>(7, 8)</sup>. В этом случае  $P_{6,5} \sim 10^{-3}$ . Оценка вероятности  $P_{6,5}$  для третьего процесса дает величину  $\sim 10^{-2}$ .

Таким образом, возможными процессами превращения колебательной энергии  $O_2$  при столкновении с молекулой  $NO_2$  являются неадиабатический переход колебательной энергии  $O_2$  в поступательную и адиабатический обмен колебательными квантами между  $O_2$  и  $NO_2$ . Выбор между двумя указанными процессами можно осуществить, если исследовать температурную зависимость  $P_{6,5}$ . В первом случае  $\ln P_{6,5} \sim -1/T$ , а во втором  $\ln P_{6,5} \sim -1/T^{1/2}$ .

В заключение автор выражает глубокую благодарность М. А. Леонтовичу и Е. В. Ступоченко за ценные замечания.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
2 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд. АН СССР, 1958. <sup>2</sup> А. Гейдон, Спектроскопия пламен, ИЛ, 1959. <sup>3</sup> F. Lipscomb, R. Norrish, B. Thrush, Proc. Roy. Soc., A **233**, 455 (1956). <sup>4</sup> K. E. Shuler, J. Phys. Chem., **61**, 849 (1957). <sup>5</sup> А. И. Осипов, Докл. на XII Конф. по спектроскопии, Л., 1960. <sup>6</sup> Е. В. Ступоченко, ДАН, **67**, 447 (1949). <sup>7</sup> F. Robben, J. Chem. Phys., **31**, 420 (1959). <sup>8</sup> Е. Е. Никитин, Оптика и спектроскопия, **9**, 16 (1960).

А. Г. САМОЙЛОВИЧ, И. Я. КОРЕНЬЛИТ и И. В. ДАХОВСКИЙ

# АНИЗОТРОПНОЕ РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ НА ИОНИЗИРОВАННЫХ ПРИМЕСЯХ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 10 III 1961)

Анизотропия рассеяния электронов на ионизированных примесях может быть обусловлена анизотропией энергетического спектра электронов и анизотропией самого рассеивающего потенциала. Последнее имеет место некубических кристаллах, в которых анизотропна диэлектрическая постоянная. Мы будем считать диэлектрическую постоянную скалярной. Обобщение на случай тензорной диэлектрической постоянной не вызывает принципиальных трудностей.

Дальнейшие предположения состоят в следующем:

1. Энергетический спектр электронов имеет вид

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^3 \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_i}, \quad m_1 = m_2, \quad m_3 > m_1. \quad (1)$$

2. Электроны находятся в слабом электрическом поле. Магнитное поле отсутствует.

Потенциал примесного ионизированного центра имеет вид

$$V = \frac{e_0^2}{\kappa r} e^{-r/a}, \quad (2)$$

где  $e_0$  — заряд электрона,  $\kappa$  — диэлектрическая постоянная кристалла,  $a$  — радиус экранировки.

В борновском приближении для матричного элемента перехода получим

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{4\pi e_0^2}{\kappa} \frac{1}{(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 + 1/a^2}. \quad (3)$$

В дальнейшем удобно будет пользоваться «деформированными» координатами.

$$\xi_i = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_i\varepsilon}} k_i. \quad (4)$$

Направление вектора  $\vec{\xi}$  в сферической системе координат с полярной осью, направленной вдоль оси вращения эллипсоида постоянной энергии, мы будем характеризовать углами  $\vartheta_0$  и  $\varphi_0$ , а направление вектора  $\vec{\xi}' = \vec{\xi} - \vec{\xi}_0$  — углами  $\vartheta$  и  $\varphi$ . Тогда для вероятности рассеяния электрона  $\gamma_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  на  $N$  ионизированных примесях получим из (3)

$$W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{N\pi^3 e_0^4 \hbar^3}{2\varepsilon^2 m_3^2 \kappa^2 \left[ \left( \cos^2 \vartheta + \frac{m_1}{m_3} \sin^2 \vartheta \right) \cos^2 \vartheta + \gamma^2 \right]^2} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}); \quad (5)$$

здесь  $\pi - 2\theta$  — угол рассеяния (угол между  $\vec{\xi}$  и  $\vec{\xi}'$ ),

$$\gamma^2 = \hbar^2 / 8a^2 m_3 \epsilon. \quad (6)$$

При  $m_1 = m_3$  (5) переходит в известное выражение для вероятности изотропного рассеяния.

Мы рассчитали величину  $\gamma^2$  для Ge и Si в зависимости от температуры и числа ионизированных примесей. Радиус экранировки  $a$  рассчитывался по формуле (1)

$$a^{-2} = \frac{16\pi^2 e_0^2 m^{*3/2} (2\pi kT)^{1/2}}{\kappa \hbar^3} F_{-1/2}(\mu^*). \quad (7)$$

В этой формуле в случае многоэллипсоидной модели под  $m^*$  следует понимать массу плотности состояний. Приведенный химический потенциал рассчитывался аналитически по формулам, указанным в (2), энергия  $\epsilon$  заменялась на  $kT$ . Оказалось, что в области температур  $5^\circ \text{K} \leq T \leq 100^\circ \text{K}$  и при изменении  $N$  в пределах  $10^{14} \leq N \leq 10^{17}$  величина  $\gamma^2 \leq 10^{-2}$  и в основном  $> 10^{-6}$ . Только для Si при  $T < 10^\circ \text{K}$   $\gamma^2$  становится гораздо меньше ( $\leq 10^{-10}$ ). Из (5) ясно, что при малых  $\gamma^2$  велика роль анизотропного слагаемого  $(\cos^2 \theta + \frac{m_1}{m_3} \sin^2 \theta) \cos^2 \theta$ , и, следовательно, анизотропия рассеяния может быть большой.

Запишем кинетическое уравнение в виде:

$$\hat{D}n_k^{(0)} + \sum_{k'} W_{kk'} (n_{k'}' - n_k') = 0. \quad (8)$$

Здесь  $n_k'$  — неравновесная добавка к функции распределения;  $n_k^{(0)}$  — равновесная функция распределения;  $\hat{D}n_k^{(0)}$  — свободный член кинетического уравнения, имеющий вид

$$\hat{D}n_k^{(0)} = -\frac{e_0}{\hbar} \frac{\partial n_k^{(0)}}{\partial \epsilon} \sum_i \frac{\partial \epsilon}{\partial k_i} E_i, \quad (9)$$

где  $E$  — внешнее электрическое поле.

Разложим  $n_k'$  в ряд по сферическим функциям  $Y_{lm}(\vartheta_0, \varphi_0)$ :

$$n_k' = \sum_{lm} X_{lm}(\epsilon) Y_{lm}(\vartheta_0, \varphi_0). \quad (10)$$

Решение уравнения (8) может быть сведено к решению двух бесконечных систем алгебраических уравнений относительно  $X_{lm}$ :

$$\sum_l B_{kl}(m) X_{lm} = D_m \delta_{k1}; \quad (11)$$

$m = 0, 1, -1$ ;  $k$  и  $l$  нечетные; здесь

$$D_1 = -e_0 \sqrt{\frac{4\pi\epsilon}{3m_1}} \frac{\partial n_k^{(0)}}{\partial \epsilon} (E_1 + iE_2), \quad (12)$$

$$D_{-1} = -D_1^*, \quad D_0 = -e_0 \sqrt{\frac{8\pi\epsilon}{3m_3}} \frac{\partial n_k^{(0)}}{\partial \epsilon} E_3.$$

Коэффициенты  $B_{kl}(m)$  определяются вероятностью рассеяния  $W_{kk}$  и зависят, следовательно, от параметров  $\gamma^2$  и  $m_1/m_3$ . Они обладают следующими свойствами симметрии:

$$B_{kl}(m) = B_{lk}(m), \quad B_{kl}(m) = B_{kl}(-m). \quad (13)$$



Поскольку неравновесная добавка к функции распределения нам нужна для вычисления потоков, компоненты которых пропорциональны сферическим функциям первого порядка, нам достаточно из системы (11) определить  $X_{1m}$ . Проведенный нами расчет показал, что коэффициенты  $B_{kl}(m)$  при не очень больших  $k$  и  $l$  растут с ростом  $|k - l|$ . Тем не менее  $X_{1m}$  можно с большой точностью определить только из первых двух уравнений системы (11), положив  $X_{lm} = 0$  при  $l > 2$ . Вводя обозначение

$$g_m = \frac{B_{13}^2(m)}{B_{11}(m) B_{33}(m) - B_{13}^2(m)}, \quad (14)$$

мы получаем теперь для  $X_{1m}$

$$X_{1m} = \frac{D_m}{B_{11}(m)} (1 + g_m). \quad (15)$$

Сравнивая функцию распределения

$$\bar{n}'_k = \sum_m X_{1m} Y_{1m} (\partial_0 \Phi_0), \quad (16)$$

фактически определяющую вычисляемые нами потоки, с известным выражением

$$n_k = -\frac{\partial n_k^{(0)}}{\partial \epsilon} e_0 \sum_{i=1}^3 \tau_i v_i E_i, \quad (17)$$

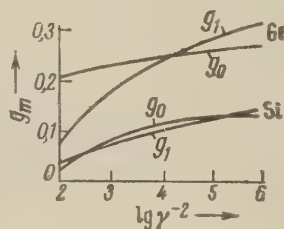


Рис. 1

получим для компонент тензора времени релаксации  $\tau_i$

$$\tau_3 \equiv \tau_{\parallel} = \frac{41}{B_{11}(0)} (1 + g_0), \quad \tau_1 = \tau_2 \equiv \tau_{\perp} = \frac{1}{B_{11}(1)} (1 + g_1). \quad (18)$$

Все коэффициенты  $B_{kl}(m)$ , входящие в (18), могут быть точно вычислены.

На рис. 1 приведены графики величин  $g_0$  и  $g_1$  как функций  $\gamma^2$  для Ge и Si при  $\gamma^2 \leq 10^{-2}$ . Из графиков видно, что  $g_0$  и  $g_1$  весьма слабо зависят от  $\gamma^2$ . Они медленно уменьшаются с увеличением  $\gamma^2$ , т. е. с уменьшением анизотропии. При  $\gamma^2 < 10^{-3}$  для Ge и любых  $\gamma^2$  для Si  $g_m$  вносят лишь небольшую поправку в выражения для  $\tau_i$ .

Ограничившись при вычислении  $B_{11}(m)$  членами  $\sim \gamma^2$  (тогда формулы для  $B_{11}(m)$  будут справедливы при  $\gamma^2 < 10^{-2}$ ) и вводя обозначение:

$$\beta^2 = \frac{m_3 - m_1}{m_1}, \quad (19)$$

получим

$$B_{11}(0) = \frac{3\pi N e_0^4 V \sqrt{2m_3}}{8\kappa^2 m_1 e^{3/2} \beta^3} \left\{ 2 \left( \arctg \beta - \frac{\beta}{1 + \beta^2} \right) \ln \frac{1}{\gamma^2} - \right.$$

$$\left. - 2 \arctg \beta \ln (1 + \beta^2) + 4L(\arctg \beta) + (1 + \beta^2) \left[ \arctg \beta + \frac{\beta(\beta^2 - 1)}{(1 + \beta^2)^2} \right] \gamma^2 \right\}; \quad (20)$$

$$B_{11}(1) = \frac{4\pi N e_0^4 V \sqrt{2m_3}}{8\kappa^2 m_1 e^{3/2} \beta^3} \left\{ [(\beta^2 - 1) \arctg \beta + \beta] \ln \frac{1}{\gamma^2} - \right.$$

$$\left. - 2\beta^2 \arctg \beta - (\beta^2 - 1) \arctg \beta \ln (1 + \beta^2) + 2(\beta^2 - 1) L(\arctg \beta) + \right. \\ \left. + \frac{(1 + \beta^2)}{2} \left[ (3\beta^2 - 1) \arctg \beta + \frac{\beta(3\beta^2 + 1)}{1 + \beta^2} \right] \gamma^2 \right\}. \quad (21)$$

Здесь  $L(t)$  — функция Лобачевского, табулированная в (3).

Зависимость  $\tau_{\parallel}$  и  $\tau_{\perp}$  от энергии определяется в основном фактором  $\epsilon^2$ , входящим в  $B_{11}(m)$ . Кроме того, на зависимость времени релаксации от энергии влияет еще множитель в фигурных скобках в  $B_{11}(m)$  и  $g_m$ . Последние факторы несколько ослабляют зависимость  $\tau_i$  от энергии. На рис. 2 показана зависимость отношения  $\tau_{\parallel}/\tau_{\perp}$  от  $\lg \gamma^{-2}$  для Ge и Si, а на рис. 3 — зависимость этого отношения от  $m_{\parallel}/m_{\perp}$  при различных  $\gamma^2$ . При столь малых  $\gamma^2$ , что в выражениях (20) и (21) для  $B_{11}(m)$  и в подобных выражениях для  $g_m$  можно сохранить только член  $\ln \gamma^{-2}$ ,  $\tau_{\parallel}/\tau_{\perp} = 11,4$  для Ge и 3,8

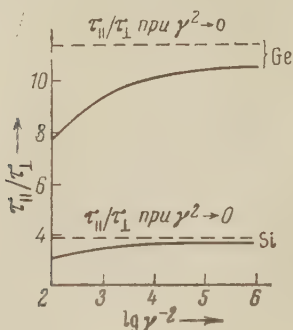


Рис. 2

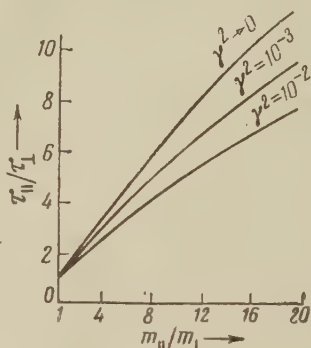


Рис. 3

для Si. Эти значения весьма близки к значениям  $\tau_{\parallel}/\tau_{\perp}$ , вычисленным Хэмом<sup>(4)</sup>. Если же при вычислении  $\tau_{\parallel}/\tau_{\perp}$  для указанных  $\gamma^2$  отбросить  $g_m$ , то получится  $\tau_{\parallel}/\tau_{\perp} = 12$  для Ge и 3,9 для Si, что совпадает с результатом Хэма. Хэм проводил расчет в предположении, что существенно рассеяние только на малые углы. Это как раз соответствует столь малым  $\gamma^2$ , что член  $\lg \gamma^{-2}$  является основным в выражении для  $\tau_i$  (член, соответствующий  $g_m$ , Хэм, видимо, не учитывал). Из приведенных данных ясно, что результат Хэма справедлив только при весьма малых  $\gamma^2$  ( $\sim 10^{-14} - 10^{-16}$ ), которые практически в полупроводниках не осуществляются.

В заключение отметим следующее существенное обстоятельство. Из того факта, что  $B_{kl}(m)$  при небольших  $k$  и  $l$  растут с увеличением  $|k - l|$ , следует, что даже в том случае, когда  $g$  в (15) можно отбросить, член столкновений в (8) не может быть обычным образом выражен через компоненты тензора времени релаксации (18). Поэтому при вычислении различных эффектов в магнитном поле кинетическое уравнение следует, вообще говоря, снова свести к системе типа (13) и найти из нее  $X_{1m}$ .

Институт полупроводников  
Академии наук СССР

Поступило  
7 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. B. Dingle, Phil. Mag., 46, 379, 831 (1955). <sup>2</sup> А. Г. Самойлович, Л. Л. Коренблит, Усп. физ. наук, 57, 4, 577 (1955). <sup>3</sup> И. М. Рыжик, И. С. Градштейн, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, М.—Л., 1951. <sup>4</sup> F. H. M., Phys. Rev., 100, 4, 1251 (1955).

В. И. ЛИХТМАН, Л. С. БРЮХАНОВА и И. А. АНДРЕЕВА

# О ДЛИТЕЛЬНОЙ ПРОЧНОСТИ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 15 III 1961)

Работами нашей лаборатории изучены основные закономерности влияния поверхностноактивных металлических расплавов на механические свойства более тугоплавких металлов. На монокристаллах цинка, кадмия и олова нами было показано, что эффект резкой потери прочности и пластичности, возникающий под действием тонкой пленки расплава в условиях растяжения с постоянной скоростью деформации, не связан ни с наличием границ между зернами, ни с растворением тугоплавкого металла в расплаве

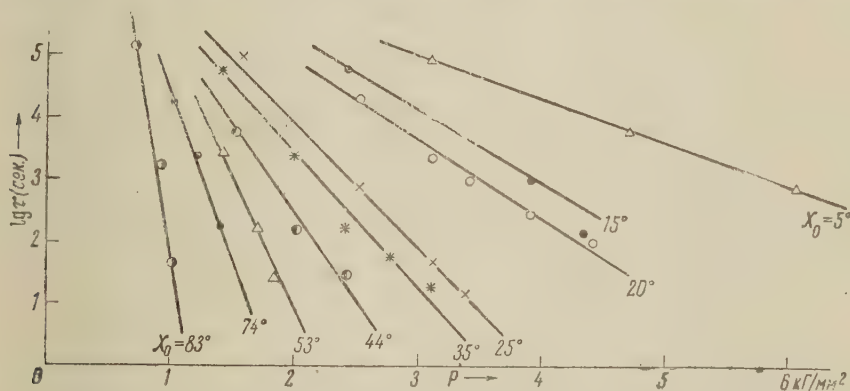


Рис. 1. Зависимость долговечности монокристаллов цинка различной исходной ориентации  $\chi_0$  от напряжения при  $20^\circ$ .

(оно ничтожно мало), ни с химическим взаимодействием расплава с основным металлом, которое сопровождалось бы образованием интерметаллических соединений <sup>(1-5)</sup>.

Механизм этого эффекта заключается в значительном адсорбционном снижении поверхностной энергии тугоплавкого металла (эффект Ребиндера) как на его внешней поверхности, так, и это особенно существенно, на внутренних поверхностях зародышевых трещин, возникающих и развивающихся в процессе пластической деформации.

В работах С. Н. Журкова с сотр. <sup>(6-9)</sup> было показано, что процесс разрушения твердых тел является термически активируемым процессом и, следовательно, зависит от времени действия напряжения. Чем длительнее это время, тем при меньшем напряжении произойдет разрушение тела, причем энергия активации процесса разрушения при экстраполяции на нулевое напряжение является константой данного материала.

В связи с этим большой интерес представляет изучение длительной прочности металлов в поверхностноактивных металлических расплавах. Можно было предполагать, что исследование зависимости кинетики разрушения металла от напряжения и температуры в присутствии активного

расплава даст возможность оценить роль термической активации в этих новых условиях разрушения, характеризующихся значительным снижением поверхностной энергии в результате адсорбции атомов расплава на вновь развивающихся поверхностях трещин.

В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы цинка различной ориентации, а также поликристаллический цинк и кадмий. Образцы готовились в виде проволок диаметром 1 мм и длиной 10 мм. Поверхностноактивным расплавом для цинка служила тонкая пленка ртути (толщиной 5  $\mu$ ), наносимая на цинк контактным методом из раствора азотной (окисной) ртути. Поверхностноактивным расплавом для кадмия служила пленка галлия (толщиной 5  $\mu$ ), наносимая электролитически из щелочного раствора хлористого галлия.

На рис. 1 представлена зависимость времени до разрушения от напряжения (рассчитанного на начальное сечение) для монокристаллов цинка различной ориентации. Здесь обнаруживается явная зависимость длительной прочности от ориентации плоскости базиса относительно оси образца — угла  $\chi_0$ . Однако, если все полученные нами данные для монокристаллов цинка различных ориентаций и при различных температурах свести на один график зависимости  $U = U(P)$ , то весь веер одиночных кривых, соответствующих различным ориентациям кристаллов, сходится в одной точке на оси ординат (рис. 2).

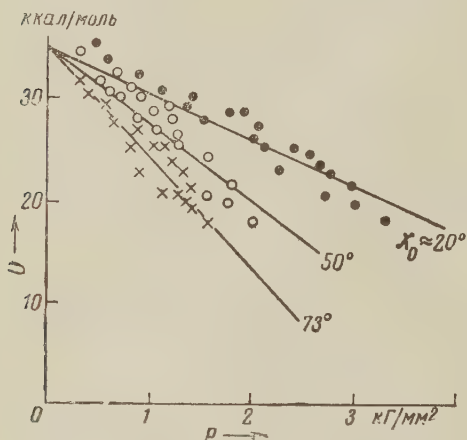


Рис 2. Зависимость энергии активации процесса разрушения от напряжения для монокристаллов цинка

Значение  $U_0 = 35$  ккал/моль, получаемое из этого графика, удовлетворительно согласуется с данными других авторов (<sup>7,10</sup>). Структурный фактор  $\gamma$  в уравнении С. Н. Журкова  $U = U_0 - \gamma P$  воз-

растает с увеличением угла  $\chi_0$ , что связано с кристаллографическими особенностями процесса разрушения, происходящего по грани призмы I рода после более или менее значительной пластической деформации.

На монокристаллах цинка нам не удалось обнаружить в сколько-нибудь значительном температурном интервале зависимость времени до разрушения от напряжения в присутствии тонкой пленки ртути. Монокристаллы в этих условиях либо рвались практически мгновенно уже при очень низких напряжениях, либо при еще меньших напряжениях находились под нагрузкой сколь угодно долго.

Переход от мгновенного разрыва к практически бесконечной стойкости монокристаллов совершается в столь узком интервале напряжений, что внутри этого интервала не удается снять промежуточные значения долговечности.

В связи с этим нами были исследованы поликристаллические образцы цинка и кадмия, покрытые соответственно пленками ртути и галлия. На рис. 3 и 4 приведены данные о временной зависимости прочности амальгамированного цинка и галлированного кадмия. Из этих данных видно, что и для поликристаллических образцов наблюдается та же закономерность: график зависимости времени до разрушения от напряжения в присутствии поверхностноактивного расплава обнаруживает крутой перелом в области малых напряжений и резко, почти параллельно оси времен, опускается вниз, т. е. время жизни образцов под нагрузкой в чрезвычайно узком интервале напряжений падает от сравнительно высоких значений (десятки часов и сутки) до секунд или даже долей секунд. До того как достигнут этот ин-



тервал напряжений (со стороны малых напряжений), графики  $\lg \tau = f(P)$  практически оказываются одинаковыми как для чистых металлов, так и для металлов, покрытых тонкой пленкой активного расплава. Оценка энергии активации процесса разрушения цинка и кадмия в присутствии активного расплава по резко спадающему участку кривой  $\lg \tau = f(P)$  дает неразумно высокие значения для величины  $U_0$ :  $U_0(\text{Zn} - \text{Hg}) \approx \approx 350$  ккал/моль и  $U_0(\text{Cd} - \text{Ga}) \approx 150$  ккал/моль, тогда как величина  $U_0$  для чистых поликристаллических цинка и кадмия составляет в наших опытах соответственно 29 и 28 ккал/моль. Отсюда следует, что эмпирическое уравнение  $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma P}{KT}\right)$  в области напряжений, соответствующих круто спадающей ветви графика  $\lg \tau = f(P)$ , появляющейся в присутствии активного расплава, теряет физический смысл.

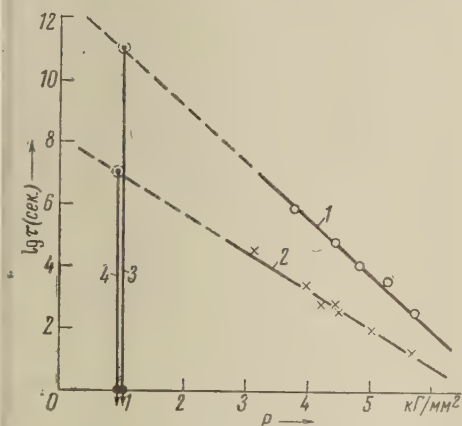


Рис. 3. Зависимость долговечности поликристаллического цинка от напряжения. 1, 2 — неамальгамированные образцы; 3, 4 — амальгамированные образцы; 1 и 3 — при 20°, 2 и 4 — при 100°

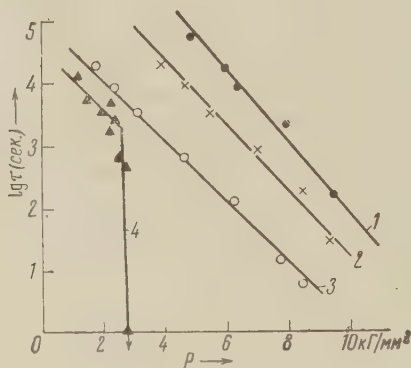


Рис. 4. Зависимость долговечности поликристаллического кадмия от напряжения: 1, 2, 3 — кадмий без покрытия (1 — при 20°, 2 — при 50°, 3 — при 100°); 4 — галлированный кадмий при 100°

Процесс разрушения металла в поверхностноактивном расплаве, начиная с некоторого критического напряжения, оказывается слабо связанным с термической активацией. Так как при очень малых напряжениях график  $\lg \tau = f(P)$  в присутствии расплава практически совпадает с графиком для чистого металла, то механизм разрушения в этой области напряжений один и тот же как с расплавом, так и без него и определяется термической активацией процесса разрушения. Но как только приложенное напряжение достигает некоторого критического значения, соответствующего хрупкой прочности металла, покрытого тонкой пленкой активного расплава (сильно пониженной в результате адсорбции атомов расплава на развивающихся в процессе деформации микротрещинах разрушения), так немедленно начинается быстрый рост наиболее опасной трещины, беспрепятственно прорастающей через все сечение образца. Кинетика этого процесса роста трещины целиком определяется скоростью поверхностной миграции атомов активного расплава в зону разрушения (обычно весьма высокой) и уже не связана с термической активацией процесса разрушения. Следует отметить, что при растяжении с постоянной скоростью деформации амальгамированных образцов цинка разрушение наступает при напряжении 1 кг/мм², что как раз соответствует точке перелома на графике  $\lg \tau = f(P)$  в опытах на статическую усталость. То же самое имеет место и для галлированного кадмия. Резкий перелом на указанном графике в присутствии тонкой пленки расплава связан с переходом от одного механизма разрушения, в основе которого лежат термически активируемые процессы, к другому, в основе

которого лежит значительное понижение поверхностной энергии в присутствии активного расплава. Второй механизм вступает в строй лишь после достижения определенного уровня напряжений, соответствующих хрупкой прочности металла, сильно пониженной в присутствии активного расплава.

В заключение авторы выражают благодарность Е. Д. Щукину и Л. А. Кочановой за участие в обсуждении результатов работы.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
6 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, ДАН, **111**, 1278 (1956). <sup>2</sup> В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, Л. С. Брюханова, ДАН, **120**, 757 (1958). <sup>3</sup> В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, Усп. физ. наук, **66**, 213 (1958). <sup>4</sup> Л. А. Кочанова, В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Физ. мет. и металлвед., **8**, 288 (1959). <sup>5</sup> В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, Усп. хим., **29**, 1260 (1960). <sup>6</sup> С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуллаев, ЖТФ, **23**, 1677 (1953). <sup>7</sup> С. Н. Журков, Т. П. Санфирова, ДАН, **101**, 237 (1955). <sup>8</sup> С. Н. Журков, А. В. Савицкий, ДАН, **129**, 91 (1959). <sup>9</sup> С. Н. Журков, Т. П. Санфирова, Физ. тверд. тела, **2**, 1033 (1960). <sup>10</sup> К. Н. Манн, A. W. Fichner, J. Phys. Chem., **64**, 251 (1960).

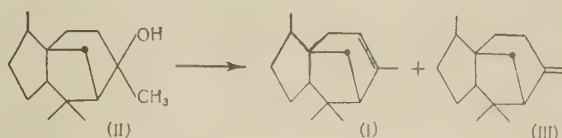
Академик АН КазССР М. И. ГОРЯЕВ и Г. А. ТОЛСТИКОВ

## СИНТЕЗ $\beta$ -ЦЕДРЕНА

Природный цедрен по сравнению с  $\alpha$ -цедреном I, получаемым дегидратацией цедролла II, обладает меньшим углом вращения. Нав, Папазян и Перротте <sup>(1)</sup> показали, что это различие объясняется неоднородностью природного продукта.

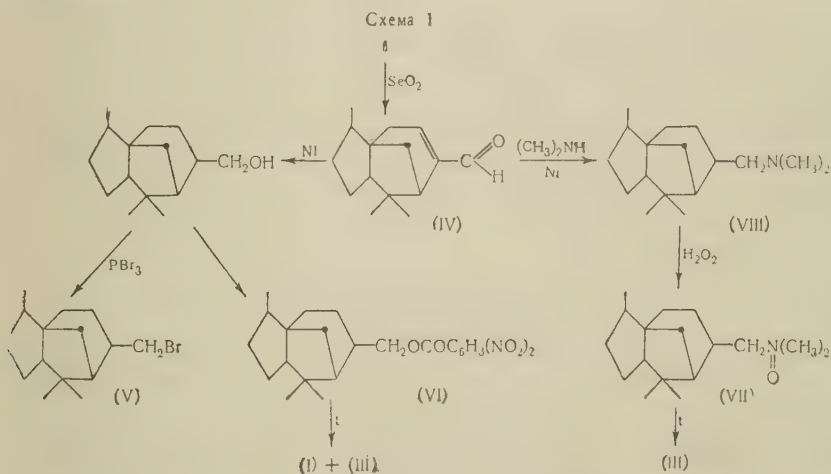
Идентификация продуктов окислительного расщепления замещенных циклопропанкарбоновых кислот, синтезированных названными авторами конденсаций природного цедрена с этилдиазоацетатом, позволила им прийти к заключению, что природный углеводород содержит примесь  $\beta$ -цедрена III — соединения с экзотической двойной связью.

Образование природного цедрена должно происходить по следующей схеме



Однако в индивидуальном состоянии  $\beta$ -цедрен до сих пор не был получен. В настоящей работе описывается синтез  $\beta$ -цедрена.

Ход синтеза, в основу которого была положена описанная Трейбсом<sup>(2)</sup> реакция окисления цедрена двуокисью селена до цедренала IV, можно изобразить схемой I.



Получить  $\beta$ -цедрен дегидробромированием перв.-цедранилбромида не удалось, так как последний не изменялся под действием спиртовой щелочи, кипящего этилпиридина и этилата натрия. Пиролиз 3,5-динитробензоата перв.-цедранола VI привел к получению смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -цедренов. И.-к. спектр продукта пиролиза наряду с частотами 1625, 3075 и 887  $\text{см}^{-1}$ , присущими

группе  $R_2C = CH_2$ , содержит частоты 1660 и 3022  $cm^{-1}$ , характерные для вторично-третичной двойной связи  $\alpha$ -цедрена. По-видимому, жесткие условия реакции (280—350°) вызывают изомеризацию  $\beta$ -цедрена в  $\alpha$ -цедрен. Следует заметить, что переход  $\beta$ -пинена в  $\alpha$ -пинен проходит настолько гладко, что эта реакция была использована Рудаковым для получения  $\alpha$ -пинена высшей оптической чистоты (3).

Весьма чистый образец  $\beta$ -цедрена нам удалось получить пиролизом *N*-окси диметил-перв.-цедраниламина VII.

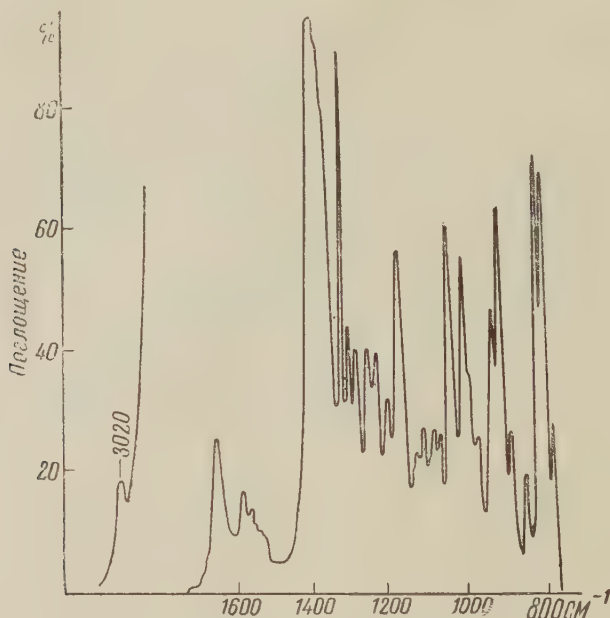


Рис. 1. И.-к. спектр  $\alpha$ -цедрена, полученного дегидратацией цедролла. Призмы NaCl, LiF,  $l = 4\mu$ , ИКС-14

Согласно Коупу (4), расщепление *N*-окисей третичных аминов является наиболее мягким методом пиролитического получения олефинов. Полученный указанным путем  $\beta$ -цедрен представляет собой бесцветную жидкость со следующими константами:  $n_D^{20}$  1,5047;  $d_4^{20}$  0,9350;  $[\alpha]_D^{20} + 11,3^\circ$  (гептан,  $C = 13,6$ ).

Инфракрасный спектр  $\beta$ -цедрена содержит интенсивные полосы около 1625 и 887  $cm^{-1}$  и полосу с частотой 3075  $cm^{-1}$ , которые характерны для экзометиленовой двойной связи. Гидрирование на платине дает цедран, по свойствам весьма близкий к цедрану из  $\alpha$ -цедрена.

### Экспериментальная часть

$\alpha$ -Цедрен получен дегидратацией цедролла, выделенного из эфирного масла казацкого можжевельника (*Juniperus sabina* L.), и имел следующие константы:  $n_D^{20}$  1,4982;  $d_4^{20}$  0,9343;  $[\alpha]_D^{20} - 93,5^\circ$ .

Цедреналь получен по несколько видоизмененной методике Трейбса (2) с выходом 72 — 75% против 50—55%, указанного названным автором;  $n_D^{20}$  1,5195;  $d_4^{20}$  1,0202;  $[\alpha]_D^{20} - 65,5^\circ$ .

Первичный цедранол получен с количественным выходом гидрированием цедренала на скелетном никеле при 70 атм. и 60°. Бесцветная вязкая жидкость: т. кип. 143—144/1 мм;  $n_D^{20}$  1,5095;  $d_4^{20}$  1,0110;  $[\alpha]_D^{20} - 17,0^\circ$ ; *MR* найдено 65,68, вычислено 66,29.



Найдено %: С 80,66; Н 11,80  
 $C_{15}H_{28}O$ . Вычислено %: С 81,08; Н 11,71

3,5-динитробензоат получен обычным образом, т. пл. 80,5—81,5 (петро-  
 лейный эфир).

Найдено %: N 6,92  
 Вычислено %: N 6,72

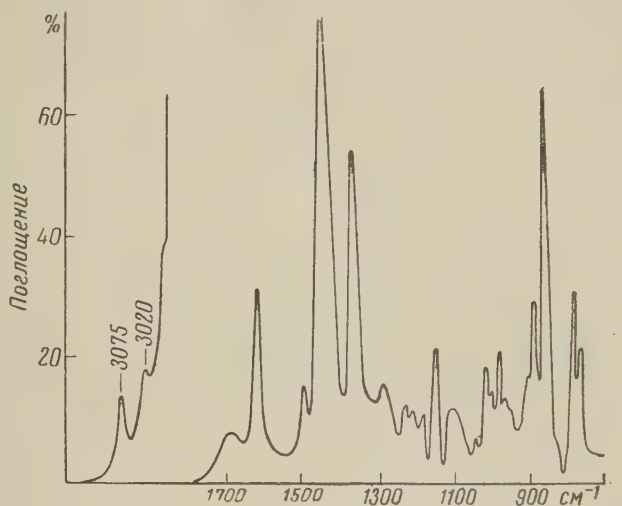


Рис. 2. И.-к. спектр продукта пиролитического разло-  
 жения 3,5-динитробензоата перв.-цедранола. Призмы  
 $NaCl$ ,  $LiF$ ,  $l = 4 \mu$ , ИКС-14

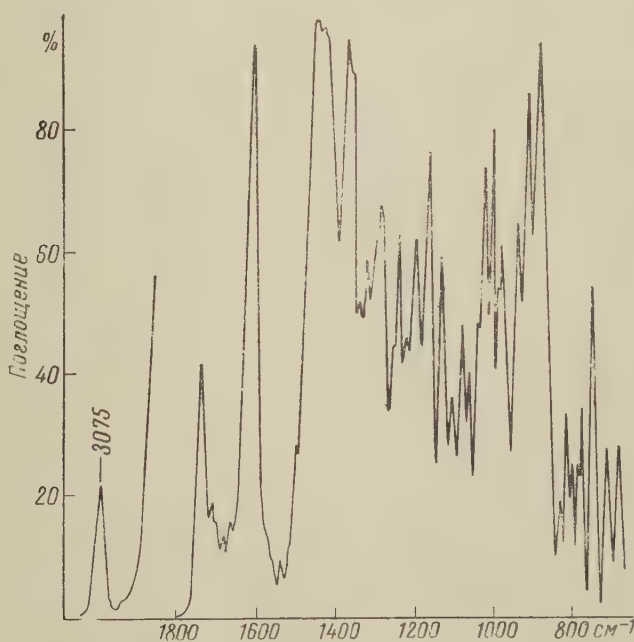


Рис. 3. И.-к. спектр  $\beta$ -цедрена из N-окиси диметил-перв.-  
 цедраниламина. Призмы  $NaCl$ ,  $LiF$ ,  $l = 5 \mu$ , ИКС-14

Пиролиз 3,5-динитробензоата перв.-цедранола  
 (VI). 7,5 г (VI) нагревались в термостойкой колбе при 15 мм и 280—350°. Отгон хроматографировался на щелочной окиси алюминия (активность

I—II). Петролеиным эфиром элюировано 1,30 г (35%) углеводорода:  $n_D^{20}$  1,5055;  $d_4^{20}$  0,9317;  $[\alpha]_D^{20}$  — 34,6°;  $MR$  найдено 65,01, вычислено 64,40.

Найдено %: С 88,23; Н 11,52  
 $C_{15}H_{24}$ . Вычислено %: С 88,17; Н 11,83

Диметил-перв.-цедраниламин (VIII). 22,2 г (IV) гидрировались на катализаторе из 15 г сплава Ni/Al в 150 мл 4% раствора диметиламина в этаноле при 120 атм., 80° в течение 4 час. Получено 8,0 г (32%) (VIII) т. кип. 150—152/1 мм;  $n_D^{20}$  1,5033;  $d_4^{20}$  0,9555;  $MR$  найдено 77,21, вычислено 78,05. Хлоргидрат т. пл. 255,5—256° (ацетон).

Найдено %: N 4,66  
 $C_{17}H_{32}NCl$ . Вычислено %: N 4,83

Кроме того, с выходом 60% получен перв.-цедранол.

Получение  $\beta$ -цедрена пиролизом (VII). 5,8 г амина, 10 мл ацетона и 7 мл 28%  $H_2O_2$  размещивались при комнатной температуре до полного растворения продукта. После разрушения избытка перекиси водорода платиновой чернью и удаления растворителя в вакууме продукт пиролизовался 150—190°/1мм. Отгон отмывался от непрореагировавшего диметил-перв.-цедраниламина соляной кислотой и хроматографировался на  $Al_2O_3$  (активность I—II). Получено 1,50 г (31%)  $\beta$ -цедрена в виде бесцветной жидкости со следующими константами:  $n_D^{20}$  1,5047;  $d_4^{20}$  0,9350;  $[\alpha]_D^{20}$  + 11,3 (гептан,  $C = 13,6$ );  $MR$  найдено 64,76, вычислено 64,40.

Найдено %: С 88,08; Н 11,72  
 $C_{15}H_{24}$ . Вычислено %: С 88,17; Н 11,83

Институт химических наук  
Академии наук КазССР

Поступило  
24 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Y. R. Naves, G. Parazian, E. Perrottet, Helv. Chim acta, **26**, 302 (1943). <sup>2</sup> W. Treibs, Ber., **70**, 2060 (1937). <sup>3</sup> Г. А. Рудаков, М. Шестаева, ЖОХ, **26**, 2357 (1956). <sup>4</sup> A. Core, T. Foster, P. Towle, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3929 (1949).

В. И. ГУНАР и С. И. ЗАВЬЯЛОВ

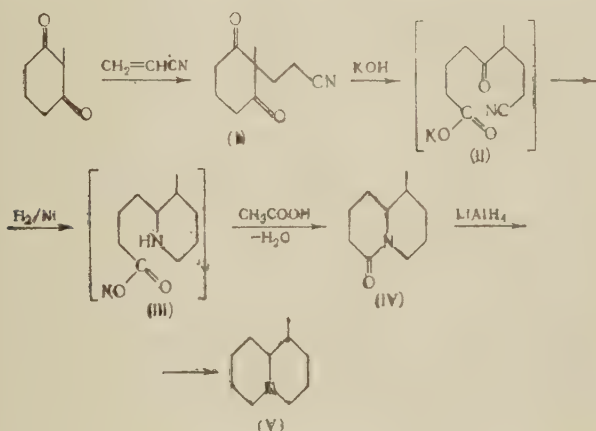
# НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИЗИДИНА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 25 III 1961)

Производные хинолизидина (норлупинана) представляют собой важную группу гетероциклических соединений, к которой относятся алкалоиды лупинин, лупанин, спартеин, анагин, цитизин и др. <sup>(1)</sup>. Некоторые из них обладают ясно выраженным физиологическим действием и применяются в медицине, например, в качестве средств, возбуждающих дыхание <sup>(2,3)</sup>.

Для построения хинолизидиновой системы используются реакции внутримолекулярного алкилирования и ацилирования производных пиперина, которые обычно получают из соответствующих пиридиновых соединений <sup>(4)</sup>.

В настоящей работе нами разработан новый простой путь синтеза производных хинолизидина на основе дигидрорезорцина по следующей схеме:



При гидрировании 2-метил-2-(β-цианэтил)-дигидрорезорцина (I) над скелетным никелем в присутствии щелочи и последующей обработке продукта реакции уксусной кислотой, очевидно, через промежуточные стадии гидролитического расщепления ( $\text{I} \rightarrow \text{II}$ ), восстановительной циклизации ( $\text{II} \rightarrow \text{III}$ ) и внутримолекулярного ацилирования ( $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ ) с высоким выходом образуется 1-метил-6-кетохинолизидин (IV), строение которого подтверждено и.к. спектром \* (наличие полосы лактамного карбонила при  $1643 \text{ см}^{-1}$ ) <sup>(5)</sup>. Восстановление  $\text{LiAlH}_4$  1-метил-6-кетохинолизида (IV) приводит к α-форме *d, l*-лупинана (V), охарактеризованного трудно растворимым в метаноле пикратом с т. пл.  $183\text{—}184^\circ$  и йодметилатом с т. пл.  $263\text{—}264^\circ$ . Полученный нами *d, l*-лупинан обладает в и.к. спектре частотами ( $2802$  и  $2759 \text{ см}^{-1}$ ), присущими транс-хинолизидиновым соединениям <sup>(6)</sup>.

\* И.к. спектры ( $\text{CHCl}_3$ ) снимались Г. А. Коганом, которому выражаем благодарность.

# Экспериментальная часть

## 2 - Метил - 2 - (β - цианэтил) - дигидрорезорцин (I)

(г. кип. 134—137° при 0,5 мм и  $n_D^{20}$  1,4886) получен по методике, разработанной И. Н. Назаровым и сотр. (7).

1 - Метил - 6 - кетохинолизидин (IV). 16,9 г (0,094 моля) 2-метил-2-(β-цианэтил)-дигидрорезорцина (I) в 100 мл метанола гидрировали в присутствии 5,26 г (0,094 моля) едкого кали и ~ 1 г скелетного никеля до поглощения трех эквивалентов водорода (80—85°, 85—70 атм., 12 час.). После удаления катализатора и отгонки метанола продукт реакции кипятили 1,5 часа с 50 мл уксусной кислоты. Полученный раствор упарили до суха (~ 15 мм, 30—40°), остаток обработали водой и эфиром экстрагировали 12,2 г (78%) 1-метил-6-кетохинолизидина (IV) с т. кип. 99—103° при 0,8 мм и  $n_D^{20}$  1,5095. При хроматографии на окиси алюминия II акт. (вымывание смесью петролейный эфир — бензол, 4 : 1, бензолом и смесью бензол — метанол, 7 : 1) выделили 8,8 г (55%) 1-метил-6-кетохинолизидина с т. кип. 88° при 0,5 мм и  $n_D^{20}$  1,5085.  $R_f = 0,49$  (хроматографическая пластинка с  $Al_2O_3$  II акт., смесь бензол — ацетон, 1 : 1).

Найдено %: C 71,27; 71,45 H 10,20; 10,10; N 8,51; 8,34  
 $C_{10}H_{17}ON$ . Вычислено %: C 71,80; H 10,10; N 8,38

*d, l* - Лупинан (V). К 1,7 г (0,04 моля)  $LiAlH_4$  в 250 мл абс. эфира прибавили 4,2 г (0,025 моля) 1-метил-6-кетохинолизидина (IV) в 250 мл абс. эфира. Раствор кипятили в течение 5 час. при перемешивании, затем обработали при 0—3° 10 мл этилацетата и после 15 мин. перемешивания при 20° встряхивали с 7 г NaOH в 170 мл воды. Из эфирного слоя выделили 3,2 г (84%) *d, l*-лупинана (V) с т. кип. 64—65° при 7 мм и  $n_D^{20}$  1,4815.  $R_f = 0,7$  (хроматографическая пластинка с  $Al_2O_3$  II акт., смесь бензол — ацетон 1:1)

Найдено %: C 78,52; 78,73; H 12,40; 12,41; N 9,13; 9,01  
 $C_{10}H_{19}N$ . Вычислено %: C 78,36; H 12,50; N 9,14

Пикрат (выход 57%), т. пл. 183—184° (из метанола).

Найдено %: C 50,46; 50,44; H 5,73; 5,66; N 15,11; 14,91  
 $C_{10}H_{19}N \cdot (NO_2)_3C_6H_2OH$ . Вычислено %: C 50,26; H 5,80; N 14,65

Йодметилат, т. пл. 263—264°.

Найдено %: N 4,59; 4,69  
 $C_{10}H_{19}N \cdot CH_3J$ . Вычислено %: N 4,75

В литературе для *d, l*-лупинана приведены следующие константы: т. кип. 75—77°/11 мм, пикрат α-формы, т. пл. 187°<sup>(8)</sup>, 185°<sup>(9)</sup>, 192—193°<sup>(10,11)</sup>, пикрат β-формы, т. пл. 163°<sup>(8,12)</sup>.

Институт органической химии  
 им. Н. Д. Зелинского  
 Академии наук СССР

Поступило  
 21 III 1961

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

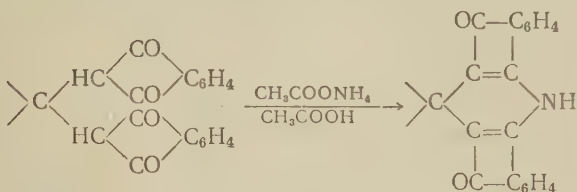
- <sup>1</sup> А. П. Орехов, Химия алкалоидов, Изд. АН СССР, 1955, стр. 160. <sup>2</sup> М. Д. Машковский, Лекарственные средства, М., 1960, стр. 110. <sup>3</sup> P. Lebeaи, M. M. Janot, *Traité de Pharmacie Chimique*, 4, 1955—1956, p. 2848. <sup>4</sup> Гетероциклические соед., 3, ИЛ, 1954, стр. 310. <sup>5</sup> O. E. Edwards, T. Singh, *Canad. J. Chem.*, 32, 683 (1954). <sup>6</sup> F. Bohlmann, *Angew. Chem.*, 69, 641 (1957); *Ber.*, 91, 2157 (1958); F. Bohlmann, C. Arndt, *Ber.*, 91, 2167 (1958). <sup>7</sup> И. Н. Назаров, С. И. Завьялов, *ЖОХ*, 24, 469 (1954). <sup>8</sup> C. Schöpf, O. Thomä, *Ann.*, 465, 98 (1928). <sup>9</sup> P. Karrer, A. Vogt, *Helv. Chim. Acta*, 13, 1073 (1930). <sup>10</sup> N. J. Leonard, A. S. Hay, R. W. Fulmer, V. W. Gash, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 439 (1955). <sup>11</sup> N. J. Leonard, R. W. Fulmer, A. S. Hay, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 3457 (1956). <sup>12</sup> K. Winterfeld, F. W. Holschneider, *Ber.*, 66, 1751 (1933).



Г. Я. ДУБУР и академик ЛатвССР Г. Я. ВАНАГ

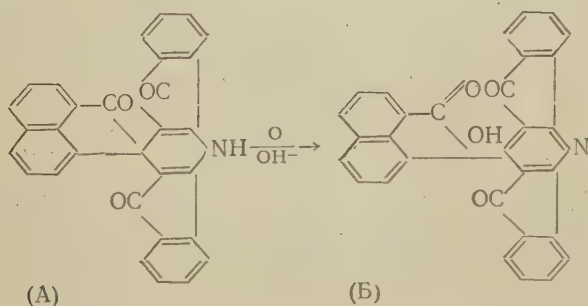
**о-(2,3(CO),6,5 (CO)-ДИБЕНЗОИЛЕНИЗОНИКОТИНОИЛ)-БЕНЗОЙНАЯ  
КИСЛОТА**

В предыдущих работах (<sup>1,2</sup>) нами было показано, что геминальные дииндандионильные производные при действии ацетата аммония в ледяной уксусной кислоте легко дают соответствующие дигидропиридины:

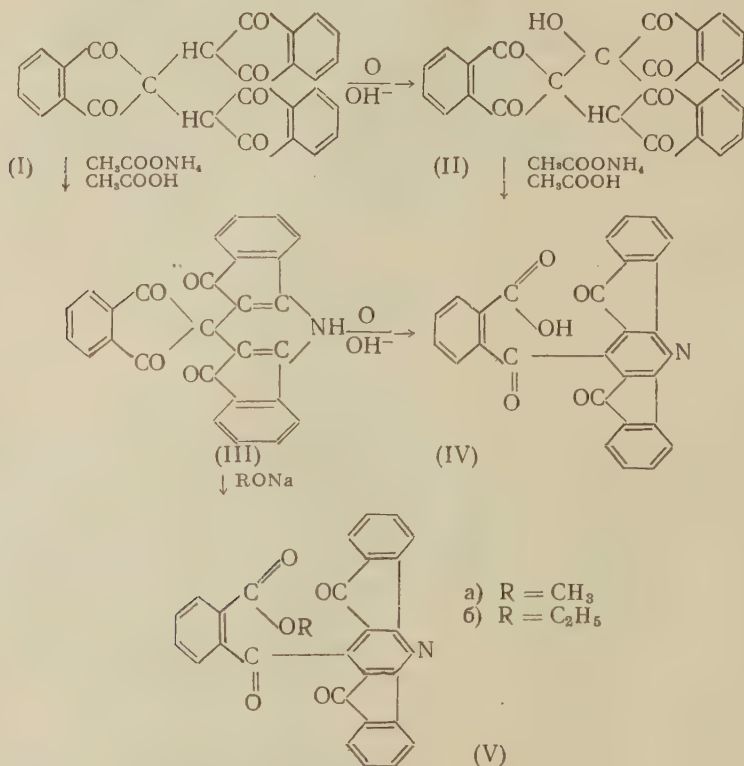


Было интересно использовать для этой реакции продукт окисления трисиндандиона (I) — окситрисиндандион (II) (<sup>3,4</sup>), который должен дать производное 3-окси-3,4-дигидропиридина. Реакция енольной формы окситрисиндандиона с ацетатом аммония в ледяной уксусной кислоте идет легко и быстро с образованием желтого кристаллического вещества, которое при обыкновенной температуре практически не растворяется в щелочах. При нагревании немного растворяется в разбавленных щелочах и в бикарбонате натрия; при прибавлении более концентрированного раствора щелочи выпадает осадок соли. Ряд солей приготовлен в чистом виде. Все они мало растворяются в воде.

Те же соли можно получить также окислением индандион-1,3-спиро-(2 : 4')-2',3' (CO), 6',5' (CO)-дибензоиленидигидропиридина (III) пергидролем в спиртовой среде в присутствии щелочи. При подкислении этих растворов выделяется то же вещество, которое получено действием ацетата аммония на окситрисиндандион. Способность III окисляться в щелочной среде до солеобразных веществ напоминает ранее изученный нами аценафтенон-1-спиро-(2 : 4')-2',3' (CO), 6',5' (CO)-дибензоиленидигидропирин (А), (<sup>2</sup>), который в щелочной среде окисляется в 8-(2',3' (CO), 6',5' (CO)-дибензоиленидигидропирин-4')-нафтоиную-1-кислоту (Б). Поэтому можно полагать, что III при окислении в щелочной среде дает соли о-(2,3 (CO), 6,5 (CO)-дибензоиленизоеникопириноил)-бензойной кислоты (IV). При подкислении растворов этих солей выделяется сама кислота IV. Характерно, что аналогично кислоте Б и кислота IV довольно легко декарбоксилируется, о чем следует отдельное сообщение.



Аналогия III с А продолжается и в отношении реакции с алкоголятами натрия, которые расщепляют пятичленное индандионовое кольцо. Интересно отметить, что подобно <sup>(2)</sup> и в этом случае не получены производные дигидропиридина, а сразу производные пиридина — сложные эфиры *o*-(2,3(CO),6,5(CO)-дibenзоиленизоникотиноил)-бензойной кислоты (V). Идентичное вещество получено также из серебряной соли кислоты IV действием на нее алкилгалогенида. Эти сложные эфиры (V) очень устойчивы к реакциям гидролиза.



Одновременно с принятием структуры IV приходится принять и схему реакций  $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ , где кроме циклизации происходит разрыв пятичленного индандионового цикла.

Необходимо отметить некоторое различие в поведении III и А. Окисление III в спиртовой щелочи в присутствии перекиси водорода происходит очень быстро: уже через минуту появляется желтый осадок, между тем как для А при комнатной температуре требуются десятки часов (скорость реакции в значительной мере зависит от количества воды в растворе). Дигидропиридин III быстрее реагирует также с алкоголятами натрия. Кислота В хорошо растворяется как в щелочах, так и в бикарбонате натрия, а кислота IV, как уже сказано, в них почти не растворяется; она лучше растворяется в водно-спиртовой смеси, к которой прибавлено небольшое количество щелочи.

Окисление дигидропиридина III было нами осуществлено уже раньше <sup>(1)</sup>, но для полученного продукта ошибочно была предложена структура димера.

### Экспериментальная часть

*o*-(2,3(CO),6,5(CO)-дibenзоиленизоникотиноил)-бензойная кислота (IV). а) Из окситрисиндандиона. 8 г енольной формы окситрисиндандиона в 240 мл ледяной уксусной кислоты и 24 г ацетата аммония кипятят 2 часа. После охлаждения осадок отде-

яют и кипятят с 75 мл уксусной кислоты. Остается 5 г желтого кристаллического вещества, т. пл. 365—368°.

б) Окислением индандион-1,3-спиро-(2:4')-2',3'(CO), 5'5'(CO)-дибензоилендигидропиридина (III). 2,15 г II суспендируют в 150 мл метанола, прибавляют 15 мл 10% едкого натра и 10 мл пергидроля. Красно-коричневый осадок растворяется с зеленой окраской, и через несколько минут выделяется желтый осадок натриевой соли кислоты IV. Соль растворяют в водно-спиртовой смеси (1:1) прибавлением одной капли щелочи, и подкислением выделяют кислоту IV, т. пл. 364° (из диоксана). Желтые кристаллы не растворяются в бикарбонате натрия. Веществом, полученным по а), плавится без депрессии.

Найдено %: N 3,45(a); 3,13(б)  
 $C_{27}H_{13}O_5N$ . Вычислено %: N 3,25

Натриевая соль. 0,5 г IV растворяют при нагревании в 50 мл водно-спиртовой смеси, к которой добавлен 1 мл 1% NaOH, и горячий раствор фильтруют через обогреваемую воронку. Мелкие желтые иглы, т. пл. 90° (разл.).

Найдено %: N 3,39; Na 4,85  
 $C_{27}H_{12}O_5NNa$ . Вычислено %: N 3,09; Na 5,07

Калиевая соль. 0,5 г III суспендируют в 40 мл этанола, прибавляют 5 мл 2% KOH и 3 мл пергидроля. На следующий день отделяют желтый кристаллический осадок, т. пл. 360° (разл.). Растворяется в воде и в разбавленном спирте.

Найдено %: N 2,76; K 8,06  
 $C_{27}H_{12}O_5NK$ . Вычислено %: N 2,98; K 8,33

Серебряная соль. К горячему раствору 0,1 г полученной калиевой соли в 70 мл разбавленного спирта (1:1) медленно приливают избыток раствора  $AgNO_3$ . Желтый осадок, растворяется в горячих растворах  $Na_2S_2O_3$  и разбавленного аммиака. Очистить соль не удалось.

Найдено %: N 2,85; Ag 16,9  
 $C_{27}H_{12}O_5NAg$ . Вычислено %: N 2,60; Ag 20,1

Диэтиламинная соль. Аналогично натриевой или калиевой соли в спиртовом растворе. Желтые кристаллы (из диоксана), т. пл. 340°.

Найдено %: N 5,54  
 $C_{31}H_{24}O_5N_2$ . Вычислено %: N 5,55

Пиперидиновая соль. Кислоту IV кипятят в этаноле с пиперидином, и осадок кипятят с диоксаном. Остаются мелкие желтые иглы, т. пл. 326°.

Найдено %: N 5,54  
 $C_{32}H_{24}O_5N_2$ . Вычислено %: N 5,42

β-Фенилизопропиламинная соль. 0,2 г III, 2 мл β-фенилизопропиламина и 2 мл пергидроля в 20 мл метанола кипятят 2 часа. Желтые кристаллы (из диоксана), т. пл. 263°.

Найдено %: N 4,97  
 $C_{36}H_{26}O_5N_2$ . Вычислено %: N 4,94

Хлорангидрид кислоты IV. 5,8 г тщательно измельченной кислоты IV кипятят с 50 мл тионилхлорида 3 часа. Вещество переходит в желтый мелкокристаллический осадок хлорангидрида, т. пл. 335°.

Найдено %: N 3,08; Cl 7,90  
 $C_{27}H_{12}O_4NCl$ . Вычислено %: N 3,11; Cl 7,88

Этиловый эфир кислоты IV. а) 0,1 г серебряной соли кислоты IV и 6 мл йодистого этила нагревают в запаянной ампуле 6 час. при 180°. После вскрытия ампулы йодистый этил выпаривают, остаток обрабатывают 2% аммиаком и кристаллизуют из ледяной уксусной кислоты, т. пл. 325—327°.

б) 0,3 г III и 25 мл 1% этилата натрия оставляют на ночь. Желтый осадок 2 раза кристаллизуют из ледяной уксусной кислоты. Мелкие иглы (V б), т. пл. 322—325°, смесь с эфиром, приготовленным по а), плавится без депрессии.

Найдено %: N 2,85(а); 2,92(б)  
 $C_{29}H_{17}O_5N$ . Вычислено %: N 3,05

Метилловый эфир кислоты IV. 0,3 г III и 20 мл 3% метилата натрия кипятят на водяной бане 10 мин. Желтый осадок (Va) кристаллизуют из ледяной уксусной кислоты, т. пл. 338°.

Найдено %: N 3,08  
 $C_{28}H_{13}O_5N$ . Вычислено %: N 3,15

Институт органического синтеза  
Академии наук ЛатвССР

Поступило  
27 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. Я. Ванаг, Г. Я. Дубур, ЖОХ, 27, 2729 (1957). <sup>2</sup> Г. Я. Ванаг, Г. Я. Дубур, ЖОХ, 30, 1898 (1960). <sup>3</sup> C. Liebermann, L. Flato w, Ber., 33, 2433 (1900). <sup>4</sup> A. Hantzsch, W. Fischer, Lieb. Ann., 392, 340 (1912).

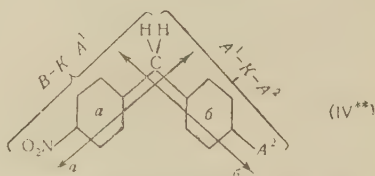
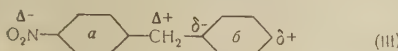
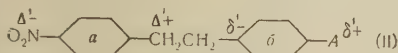
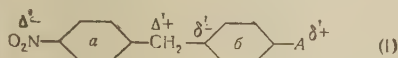


В. А. ИЗМАЙЛЬСКИЙ и Р. А. ГЛУШЕНКОВ

# СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛМЕТАНА, И ДИФЕНИЛЭТАНА, СОДЕРЖАЩИХ НИТРО- И АМИНО-ГРУППЫ В РАЗНЫХ ЯДРАХ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 21 III 1961)

Мы предприняли изучение спектров поглощения соединений, построенных по схеме  $O_2N\Phi(CH_2)_n\Phi A^*$ . Измерены спектры производных  $n-NO_2$ -дифенилметана ( $n-NO_2$ -ДФМ) (I) и  $n-NO_2$ -дифенилэтана ( $n-NO_2$ -ДФЭ) (II), в которых электронодонорный хромофорный компонент  $A_2-N$ ,  $NHCOCH_3$ ,  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $NMe_2$  \*\* (окраску см. в табл. I). Соединения (II) получены аналогично (I) (1)



Анализ спектров соединений  $n-NO_2$ -ДФМ (I) произведен с точки зрения теории индуктивно-взаимосвязанных систем (<sup>2,3</sup>), разработанной для анализа спектров производных дифениламина строения 4- $O_2N\Phi NH\Phi A$ -4'.

У производных 4- $NO_2$ -дифениламина основной хромофорной системой является система  $BKA' O_2N\Phi NH$ , у производных  $n-NO_2$ -ДФМ и  $n-NO_2$ -ДФЭ основной хромофорной системой должна быть система  $BKA' n-O_2N\Phi CH_2$  (IV), состояние которой модифицируется индуктивным взаимодействием с системой  $KA^2$ . Правильность такого подхода подтверждается тем, что мы находим в спектрах (I) и (II) полосы систем обоих ядер: ядра  $a$   $BKA'$  (полосы  $I^a$  и  $II^a$ ) и ядра  $b$   $KA^2$ , точнее  $A'KA^2$  (полосы  $I^b$  и  $II^b$ ), табл. 1.

При введении фенила в  $O_2N\Phi CH_3$  (№ 1) мы наблюдаем смещение полосы  $I^a$  на +3 мμ, а полосы  $II^a$  — на +10 мμ. Полосы  $I^a$  и  $II^a$  от вычисленной суммы экстинкций систем ядра  $a$  и  $b$  (№ 4) смещены bathochromно также на +3 мμ и +10 мμ соответственно, но граница поглощения при  $lg \epsilon = 1$  смещена на +15 мμ (№№ 1—4 табл. 1, рис. 1). В соответствии с (<sup>3,5</sup>) мы рассматриваем этот эффект как следствие усиления поляризации в основном состоянии системы  $BKA' O_2N\Phi CH_2$ : в результате взаимной индукции возникает в (III)  $\delta^-$ , который усиливает  $\Delta^+$  по сравнению с  $\Delta^+$  в исходном  $O_2N\Phi CH_3$ . Правильность этого подхода подтверждается: 1) тем, что кривая  $O_2N\Phi CH_2CH_2\Phi$  (№ 5) почти совпадает с кривой (№ 1) рис. 2: замена  $CH_2$  группой  $CH_2CH_2$  приводит к падению поляризации ядра  $b$ , к уменьшению индуктивного взаимодействия и приближению спектра к вычисленному (№№ 4—5); 2) тем, что смещение к длинным волнам возникает при введении в (I) и (II)  $A^2 = NH_2, NMe_2$ .

Под влиянием  $A^2$  должен возникнуть в (I) больший заряд  $\delta'^-$ , чем  $\delta^-$  в (III), что в свою очередь должно усилить поляризацию в  $BKA'$

\*  $\Phi = n$ -фенилен —  $C_6H_4$ , на конце цепи —  $C_6H_5$ ;  $Me = CH_3$ ;  $n = 1, 2$ .

\*\* Построение схемы (IV) с учетом стандартных размеров показывает наличие пространственных факторов, препятствующих копланарности бензольных ядер  $a$  и  $b$ : согласно (4) они повернуты на  $52^\circ$ ; угол векторов  $a$  и  $b$  равен  $120^\circ$ .

Таблица 1\*

| №№ п.п. | Соединение<br>(т. пл. и цвет)   | Раствори-<br>тель** | Полосы системы ядра б |                          |                         |                          | Полосы системы ядра а   |            |                         |                          | Экзополоса              |      | Граница<br>поглощения<br>при $lg \epsilon = 1$ |
|---------|---|---------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|------|--|
|         |   |                     | I <sup>б</sup>        |                          | II <sup>б</sup>         |                          | I <sup>а</sup>          |            | II <sup>а</sup>         |                          | $\lambda_{\text{макс}}$ | макс |  |
|         |   |                     | макс                  | $\epsilon_{\text{макс}}$ | $\lambda_{\text{макс}}$ | $\epsilon_{\text{макс}}$ | $\lambda_{\text{макс}}$ | макс       | $\lambda_{\text{макс}}$ | $\epsilon_{\text{макс}}$ |                         |      |  |
| 1       | $\text{O}_2\text{NФCH}_3$   | С                   | —                     | —                        | —                       | —                        | 274                     | 10850      | $\sim 320$              | 830                      | —                       | —    | 385  |
| 2       | $\text{O}_2\text{NФCH}_2\text{Ф}$<br>31° бесцветный   | С                   | —                     | —                        | —                       | —                        | 277                     | 10600      | $\sim 330$              | 820                      | —                       | —    | 400  |
| 2a      |   | Б                   | —                     | —                        | —                       | —                        | 277                     | 10400      | $\sim 330$              | 500                      | —                       | —    | 385  |
| 2б      |   | Г                   | —                     | —                        | —                       | —                        | 267                     | 11300      | $\sim 310$              | 330                      | —                       | —    | 385  |
| 3       | $\text{H}_3\text{СФ}$   | С                   | —                     | —                        | 255<br>262              | 360<br>340               | —                       | —          | —                       | —                        | —                       | —    | —  |
| 4       | $(\text{O}_2\text{NФCH}_3 + \text{H}_3\text{СФ})$<br>выч.                                       | С                   | —                     | —                        | —                       | —                        | 274                     | 10800      | $\sim 320$              | 830                      | —                       | —    | 385  |
| 5       | $\text{O}_2\text{NФCH}_2\text{CH}_2\text{Ф}$<br>70—71°, бесцвет-<br>ный                         | С                   | —                     | —                        | —                       | —                        | 277                     | 8200       | $\sim 330$              | 450                      | —                       | —    | 385  |
| 5a      |   | Г                   | —                     | —                        | —                       | —                        | 267                     | 14000      | $\sim 370$              | 470                      | —                       | —    | —  |
| 6       | $\text{O}_2\text{NФCH}_2\text{ФNH}_2$<br>98°, оранжево-<br>желтый                               | С                   | 235                   | 11600                    | —                       | —                        | 275                     | 9200       | $\sim 330$              | 1530                     | $\sim 420$              | 40   | 440  |
| 6a      |   | Б                   | —                     | —                        | —                       | —                        | 275                     | 8100       | $\sim 320$              | 1760                     | $\sim 420$              | 20   | 435  |
| 6б      |   | Г                   | 230                   | 9680                     | —                       | —                        | 255                     | 14700      | $\sim 320$              | 1700                     | —                       | —    | 400  |
| 7       | $\text{H}_3\text{СФNH}_2$<br>$(\text{O}_2\text{NФCH}_3 +$<br>$\text{H}_3\text{СФNH}_2)$<br>выч. | С                   | 235                   | 11700                    | 290                     | 1800                     | —                       | —          | —                       | —                        | —                       | —    | —  |
| 8       |   | С                   | 235                   | 15900                    | —                       | —                        | 274                     | 11800      | $\sim 320$              | 900                      | —                       | —    | 385  |
| 9       | $\text{O}_2\text{NФCH}_2\text{ФNH}_2$   | A, 10 <sup>-3</sup> | —                     | —                        | —                       | —                        | —                       | —          | 330                     | 2640                     | $\sim 420$              | 140  | 490  |
| 10      | $\text{O}_2\text{NФCH}_2\text{CH}_2\cdot$<br>$\text{ФNH}_2$<br>138°, желто-<br>оранжевый        | Г                   | 235                   | 12800                    | —                       | —                        | 275                     | 13400      | $\sim 330$              | 1100                     | 420                     | 135  | 475  |
| 10a     |   | —                   | —                     | —                        | —                       | —                        | 255                     | 19200      | $\sim 330$              | 730                      | $\sim 400$              | 130  | 437  |
| 11      |   | A, 10 <sup>-3</sup> | —                     | —                        | —                       | —                        | —                       | —          | $\sim 330$              | 2700                     | $\sim 420$              | 270  | 508  |
| 12      | $\text{O}_2\text{NФCH}_2\text{ФNMe}_2$<br>87°, желто-<br>оранжевый                              | Б                   | 265                   | 25200                    | —                       | —                        | $\sim 270$              | 20000      | $\sim 340$              | 2235                     | $\sim 420$              | 190  | 480  |
| 12a     |   | Г                   | —                     | —                        | —                       | —                        | $\sim 270$              | 18900      | $\sim 340$              | 1600                     | $\sim 420$              | 100  | 438  |
| 12б     |   | —                   | 262                   | 25700                    | $\sim 302$              | 4000                     | —                       | —          | $\sim 340$              | 1600                     | —                       | —    | 409  |
| 13      | $\text{H}_3\text{СФNMe}_2$  | С                   | 252                   | 13300                    | 302                     | 1900                     | —                       | —          | —                       | —                        | —                       | —    | —  |
| 14      | $\text{O}_2\text{NФCH}_2\text{ФNMe}_2$  | ДМА                 | —                     | —                        | —                       | —                        | —                       | —          | $\sim 340$              | 3400                     | $\sim 420$              | 670  | 500  |
| 15      | $(\text{O}_2\text{NФCH}_3 +$<br>$\text{H}_3\text{СФNMe}_2)$ выч                                 | С                   | 252                   | 19000                    | —                       | —                        | $\sim 270$              | 13900      | $\sim 330$              | 800                      | —                       | —    | 385  |
| 16      |   | Г                   | 260                   | 19500                    | —                       | —                        | $\sim 275$              | 14400      | $\sim 340$              | 1100                     | 430                     | 250  | 515  |
| 16a     |   | ДМА                 | 260                   | 20600                    | $\sim 302$              | 3480                     | —                       | —          | $\sim 340$              | 750                      | $\sim 400$              | 170  | 504  |
| 17      | оранжевый   | —                   | —                     | —                        | —                       | —                        | —                       | $\sim 340$ | 3400                    | 430                      | 830                     | 530  |  |

\* Номера соединений и растворов в табл. 1 соответствуют номерам в тексте и в рисунках. Концентрация растворов 10<sup>-4</sup> м/л.

\*\* С — спирт, Б — бензол, Г — *n*-гексан, А — анилин, ДМА — диметиланилин.

( $\Delta' + > \Delta +$ ), и, согласно правилу связи батохромного эффекта со степенью электронных смещений в основном состоянии (<sup>2</sup>, <sup>5</sup>, <sup>6</sup>), спектр должен сместиться к красному. Влияние A<sup>2</sup> — NH<sub>2</sub> в № 6 (I) на λ<sub>макс</sub><sup>II<sup>а</sup></sup> еще не велико: λ<sub>макс</sub><sup>II<sup>а</sup></sup> осталось при ~330 мμ, но ε<sub>макс</sub><sup>II<sup>а</sup></sup> возросло до 1530 (№№ 1, 2, 6). Однако для № 6 наблюдается сильное батохромное смещение границы поглощения: при lg ε = 1 + 40 и +55 мμ по сравнению с № 2 и № 1 (рис. 1), и в виде изгиба появляется новая полоса ~420 мμ. Она является следствием не эндомолекулярных, а экзомолекулярных взаимодействий внешним полем электронофильной системы ВКА' O<sub>2</sub>NФCH<sub>2</sub> с электронодонорной А'КА<sup>2</sup> CH<sub>2</sub>ФNH<sub>2</sub> (IV) с образованием донорно-акцепторного комплекса в результате ассоциации (см. аналогичную ассоциацию (<sup>7</sup>)).

Наличие экзомолекулярного взаимодействия в растворе № 6 подтверждено наблюдением об увеличении батохромного смещения спектральной кривой в области экзополосы: 1) при повышении концентрации от C = 10<sup>-4</sup> до C = 10<sup>-2</sup> м/л; 2) при переходе от CH<sub>2</sub> к CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, т. е. к ДФЭ-производному № 10; 3) при добавлении в спиртовой раствор избытка компоненты А'КА<sup>2</sup> в виде CH<sub>3</sub>ФNH<sub>2</sub> или C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> (№ 9, рис. 1, табл. 1); 4) для спектра № 10 в анилине (№ 11, рис. 1). Этот вывод подтвержден значительно более сильным эндо- и экзоэффектом у (I, A<sup>2</sup> = NMe<sub>2</sub>). Так как NMe<sub>2</sub> сильнее NH<sub>2</sub> (№ 12, табл. 1, рис. 2), то полоса II<sup>а</sup> сдвинулась батохромно на + 10 мμ и значительно

силсилась, а для экзополосы смещение границы поглощения при  $\lg \epsilon = 1$  оставляет уже  $+95$  и  $+80$  мμ по отношению к №№ 1 и 2. Что этот эффект — следствие возникновения экзополосы в результате экзомолекулярных взаимодействий по типу взаимодействия в донорно-акцепторных комплексах нитротел с ариламинами, доказывается: наличием у №№ 12 и

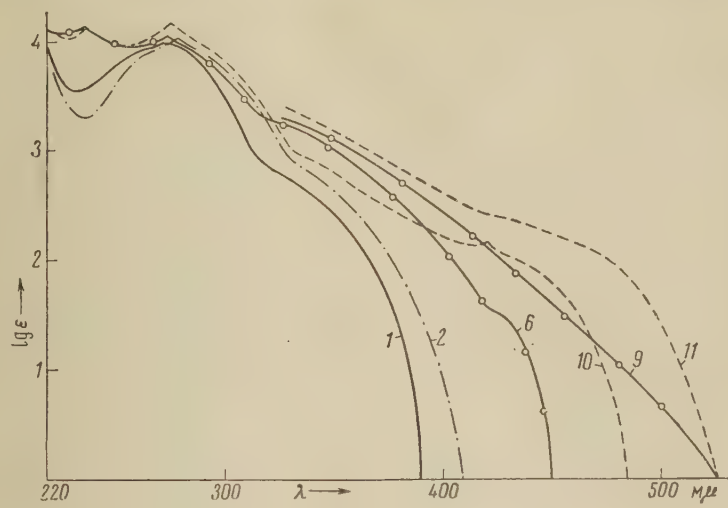


Рис. 1

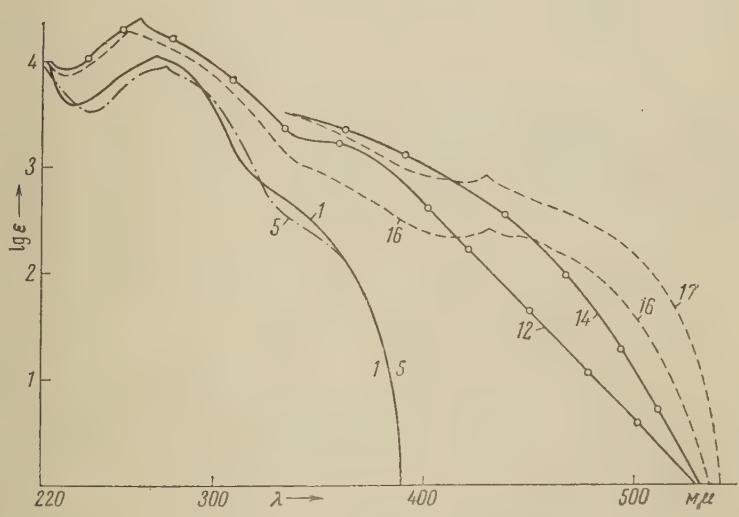


Рис. 2

14 более сильных смещений, чем у №№ 6 и 9 и по сравнению со спектром № 15, вычисленным для суммы компонент ( $O_2N\dot{C}H_3 \pm \dot{C}H_3\dot{N}Me_2$ ); появлением для ДФЭ-производного (II,  $A^2=NMe_2$ ) ясно выраженного максимума экзополосы  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{экзо}} = 430$  мμ ( $\epsilon = 250$ ), несмотря на малую концентрацию  $C = 10^{-4}$  м/л, и, наконец, возрастанием  $\epsilon_{\text{макс}}$  экзополосы до 800 (рис. 2) со смещением границы поглощения при  $\lg \epsilon = 1$  до  $+130$  мμ и  $+145$  мμ по отношению к №№ 2 и 1 (табл. 1) для раствора № 17 в  $C_6H_5NMe_2$  (т. е. при применении компоненты  $KA_2$  в избытке для сдвига равновесия в сторону большей концентрации комплекса).

Мы видим (табл. 1, рис. 3), что в спектре № 12  $\text{O}_2\text{N}\Phi\text{CH}_2\Phi\text{NMe}_2$  в области полос I<sup>a</sup> и II<sup>a</sup> имеется значительное отклонение от кривой № 15,

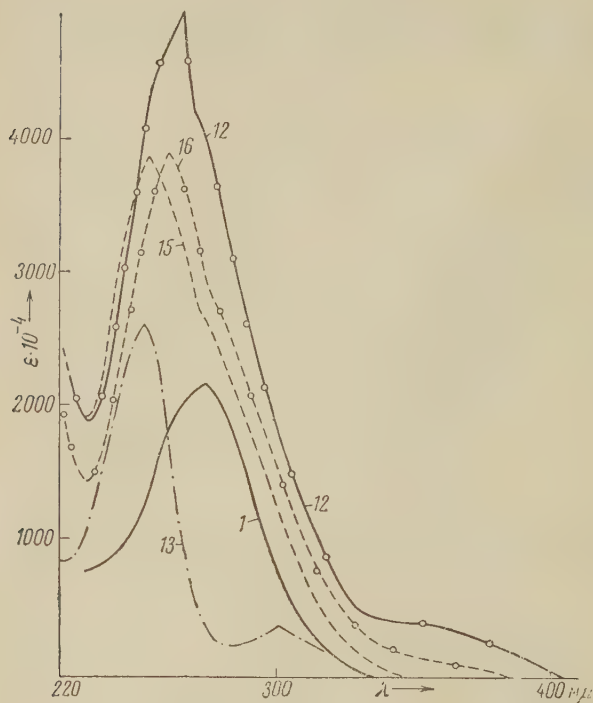
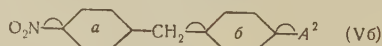
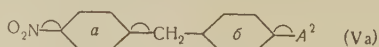


Рис. 3

вычисленной для суммы компонент, и еще большее от №№ 1, 2, что указывает на значительный эффект эндомолекулярных взаимных влияний групп  $\text{NMe}_2$  и  $\text{NO}_2$ :  $\lambda_{\text{макс}}^{16}$  для № 15 (252 мμ) смещен к красному на +13 мμ, у № 12 со значительным увеличением  $\epsilon$  от 19000 до 25200. Для № 16 этот эффект падает ( $\Delta\lambda + 8\text{мμ}$  и  $\epsilon_{\text{макс}}$  19500), т. е. в № 16 эндомолекулярные взаимодействия ослабевают: вследствие большего отдаления зарядов  $\Delta'^+$  от  $\delta^-$  — в (II) поляризация системы ядра *a* уменьшается.

Так как в *n*- $\text{NO}_2$ -ДФМ плоскости обоих ядер *a* и *b* повернуты на  $52^\circ$  (4), то условия для сопряжения ядер при помощи  $\text{CH}_2$  нарушены. Вследствие этого  $\text{CH}_2$ -группа может взаимодействовать, в зависимости

от поворота бензольных ядер, то с ядром *a*, то с ядром *b*. Это может быть объяснено существованием двух поворотных состояний (конформаций) и может быть представлено схемами (Va) и (Vб) с различным положением сопряжения  $\text{CH}_2$  с одним из двух ядер *a* или *b* ( $\sigma, \pi$ -сопряжение). Вследствие полярной противоположности [ $\text{NO}_2$  и  $\text{CH}_2$ , положение (Va)



является более выгодным (большая величина энергии сопряжения) и поэтому преобладающим.

Лаборатория химии красителей и проблемы цветности  
при Московском государственном педагогическом институте  
им. В. И. Ленина

Поступило  
21 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Измайльский, В. А. Глушенков, Журн. Всесоюзн. хим. общ. им. Менделеева, 6, № 1 (1961). <sup>2</sup> В. А. Измайльский, Хим. наука и пром., 3, № 2, 232 (1958). <sup>3</sup> В. А. Измайльский, К. А. Нуридджанян, ДАН, 129, № 5, 1053 (1959); 133, № 3, 594 (1960). <sup>4</sup> E. J. W. Whittaker, Acta Cryst., 6, 714 (1953). <sup>5</sup> В. А. Измайльский, ЖРХО, 50, 168 (1918); В. А. Измайльский, Е. А. Смирнов, ЖОХ, 26, 3054 (1956). <sup>6</sup> G. N. Lewis, M. Calvin, Chem. Rev., 25, 273 (1939); Усп. хим., 10, 59 (1941). <sup>7</sup> В. А. Измайльский, В. Е. Лиманов, Сборн. ЖФХ, 53, 42 (1960).



Е. И. КЛАБУНОВСКИЙ, академик А. А. БАЛАНДИН и Ю. И. ПЕТРОВ

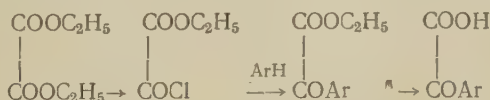
## О ГИДРОГЕНИЗАЦИИ $\alpha$ -КЕТОКИСЛОТ НАД КОЛЛОИДНЫМ ПАЛЛАДИЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

Изучение асимметрического катализа с применением катализаторов на основе оптически активных носителей позволяет выявить соответствие конфигурации образующейся при реакции диссимметрической молекулы структуре оптически активного соединения, используемого в качестве носителя катализатора. Найденный ранее факт асимметрического катализа <sup>(1)</sup> с помощью катализаторов Скита позволяет судить, кроме того, о природе пространственного взаимодействия коллоидных частиц металла катализатора с молекулами лиофильного защитного коллоида. Существенным фактором в создании таких коллоидных диссимметрических катализаторов является наличие структурных образований молекул оптически активного защитного коллоида с частицей металлического катализатора, с одной стороны, и с реагирующей молекулой — с другой. Защитный коллоид, таким образом, обнаруживает функции диссимметрического носителя, обуславливающего протекание асимметрического катализа <sup>(2)</sup>. Это следует как из факта протекания асимметрического катализа <sup>(1)</sup> на таком катализаторе, так и из того, что гидрирование  $\alpha$ -кетокислот с образованием диссимметрических  $\alpha$ -оксикислот протекает в начальной стадии в кинетической области. Если бы определяющим в построении коллоидных частиц катализатора был защитный слой лиофильного коллоида на поверхности частиц Pd, а не структурная пространственная сетка макромолекул носителя, соединенных с коллоидными частицами металла <sup>(3)</sup>, то диффузионные факторы в кинетике играли бы решающую роль.

Нами изучалась кинетика гидрогенизации  $\alpha$ -кетокислот. До сих пор каталитическому гидрированию  $\alpha$ -кетокислот уделялось мало внимания. Известна работа Киндлера и др. <sup>(4)</sup>, гидрировавших с препаративными целями над палладиевой чернью фенилглиоксиловую кислоту и ее эфиры.

Гидрогенизация кетокислот проводилась нами в среде спирт — вода при атмосферном давлении в интервале 5—40° в термостатированной утке ( $\pm 0,1^\circ$ ) в присутствии коллоидного палладиевого катализатора с гуммиарабиком в качестве защитного коллоида при соотношении палладий — коллоид, равном 1 : 2,3 (вес.). Гуммиарабик для освобождения от солей предварительно подвергался электродиализу (1000 в, 100 ма) в течение 48 час. и высушивался в вакууме:  $[\alpha]_D^{20} = -29,9^\circ$  ( $\alpha_D^{20} = -1,67^\circ$ ,  $c = 2,866$ ,  $l = 1,9009$ , вода). Катализатор готовился согласно <sup>(5-7)</sup>.

Исходные  $\alpha$ -кетокислоты готовились по схеме <sup>(8)</sup>:



Полученные  $\alpha$ -кетокислоты были очищены от возможных каталитических ядов встряхиванием их спиртовых растворов со скелетным никелевым катализатором (1 час, 10°, 10% Ni от взятой кислоты) и перекристаллизованы. Фенилглиоксиловая кислота имела т. пл. 64° (CCl<sub>4</sub>, ксилол);  $\alpha$ -нафтил-

глиоксиловая (отделенная от  $\beta$ -изомера через пикрат) имела т. пл. 112—113° (ксилол).

Фенилглиоксиловая кислота гидрировалась в среде спирт — вода с соотношением 1 : 2;  $\beta$ -нафтилглиоксиловая — в среде спирт — вода (1 : 1).

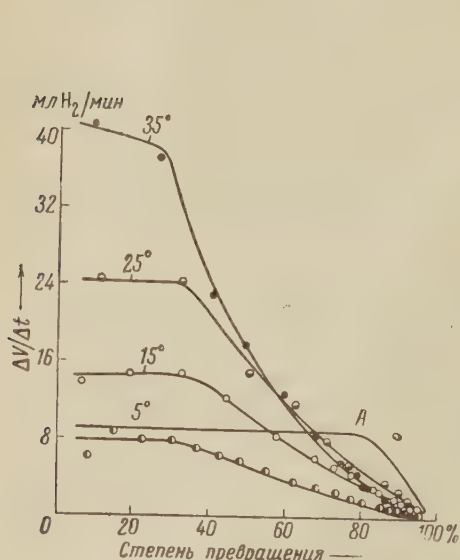


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования фенилглиоксиловой кислоты от степени превращения в интервале 5—35° (10-мг палладия; 5 ммоль кислоты) (Кривая А — гидрирование коричной кислоты (25°))

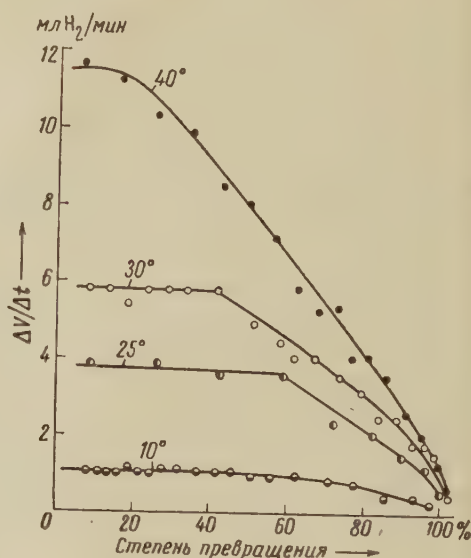


Рис. 2. Зависимость скорости гидрирования α-нафтилглиоксиловой кислоты от степени превращения в интервале 10—40°

Количество применяемой исходной кислоты 0,005 моля. Гидрирование проводилось при 800 качаниях в минуту (длина хода качалки 20 см). Специальными опытами было установлено, что скорость гидрирования не возрастает при увеличении числа качаний выше 600 качаний в минуту.

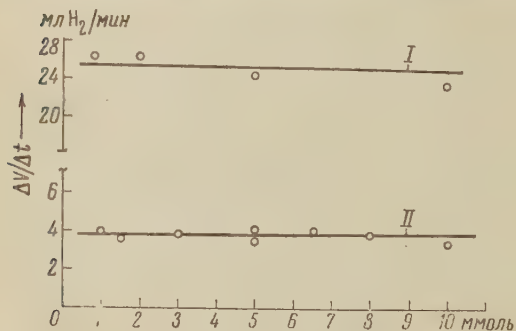


Рис. 3. Зависимость скорости гидрирования от исходной концентрации кислоты, 25°, 10 мг Pd: I — фенилглиоксиловая кислота, II — α-нафтилглиоксиловая кислота

Полученные результаты по гидрированию α-кетокислот представлены на рисунках. На рис. 1 и 2 показан ход гидрирования фенилглиоксиловой, α-нафтилглиоксиловой и для сравнения коричной кислот в координатах скорость (миллилитры поглощенного Н<sub>2</sub> (н. т. д.) в 1 мин.) — степень превращения (в процентах).

Как видно из рис. 1 и 2, реакция гидрирования кетокислот на 30—60% идет по нулевому порядку, а затем скорость реакции убывает. Изменение порядка реакции от нулевого до первого находится в согласии с

теорией гидрогенизации (<sup>9</sup>). То, что такое изменение происходит при малой степени превращения, обусловлено сильной адсорбцией образующегося продукта реакции (α-оксикислоты), чего не наблюдается, например, при гидрировании над коллоидным палладием этиленовых и ацетиленовых соединений (<sup>6</sup>).

Принимая за константу скорости скорость поглощения водорода на протяжении 30—50% гидрирования и варьируя при постоянных температурах 25° и количестве катализатора (10 мг Pd) количества исходного вещества в 6—8 раз), были получены прямые, изображенные на рис. 3 в координатах: скорость (миллилитры  $H_2$  (н. т. д.) в 1 мин.) — количество гидрируемого соединения (в миллимолях). Полученные данные подтверждают нулевой порядок по гидрируемому веществу для исследованных  $\alpha$ -кетокислот. Исследование зависимости скорости гидрирования кислот от количества катализатора (изменение количества катализатора в 8—10 раз) показало, что реакция идет по первому порядку по катализатору, что свидетельствует о протекании реакции в кинетической, а не во внешней диффузионной области.

На рис. 4 показана зависимость скорости гидрирования фенилглиоксиловой и  $\alpha$ -нафтилглиоксиловой кислоты от количества катализатора (от 2 до 10 мг Pd) при постоянной концентрации исходного соединения. Следует отметить, что для неочищенных форконтактом кислот существует минимальная предельная концентрация катализатора (0,8—1,0 мг Pd на 0,003—0,005 моля кислоты), ниже которой реакция не идет. Это объясняется отравлением<sup>(11)</sup> малых количеств катализатора. Для очищенных форконтактом кислот прямая зависимости скорости от количества катализатора приходит в начало координат (прямые I и II рис. 4). Первый порядок по катализатору и нулевой по гидрируемому веществу найден для гидрирования нитросоединений на коллоидном палладии<sup>(12)</sup>.

Температурная зависимость скорости гидрирования  $\alpha$ -кетокислот представлена на рис. 1 и 2. За константы скорости принималась скорость поглощения водорода, соответствующая участкам с нулевым порядком. Из полученных данных построены прямые Аррениуса и вычислены энергии активации, равные 9,0 ккал/моль ( $\epsilon/\lg k_0 = 1,17 \cdot 10^3$ ) для фенилглиоксиловой и 14,0 ккал/моль ( $\epsilon/\lg k_0 = 1,99 \cdot 10^3$ ) для  $\alpha$ -нафтилглиоксиловой кислот.

Полученные данные по кинетике гидрирования  $\alpha$ -кетокислот представляют интерес для понимания тонкой структуры коллоидного катализатора. Механизм защиты золей металлов объясняется в значительной степени наличием структурных сеток, образующихся между гидрофобными и гидрофильными золями<sup>(3,13)</sup>. На поверхности частиц металла адсорбируются отдельные звенья (преимущественно функциональные группы) макромолекул защитного коллоида, причем их ориентация — промежуточная между «лэнгмюровским частоколом» и плоскостным расположением — приближается к W-образной<sup>(14)</sup>. Благодаря этому часть поверхности катализатора остается свободной и на этих участках, точнее на зонах раздела металл — носитель, происходит каталитическая реакция. Наличием таких участков на поверхности катализатора обусловлено протекание реакции гидрирования в кинетической области, причем даже при повышенной температуре (40°) и высокой скорости поглощения водорода (гидрирование фенилглиоксиловой кислоты) не было отмечено перехода во внешнедиффузионную область.

Повышение температуры способствует разрыву структурных сеток, вы-

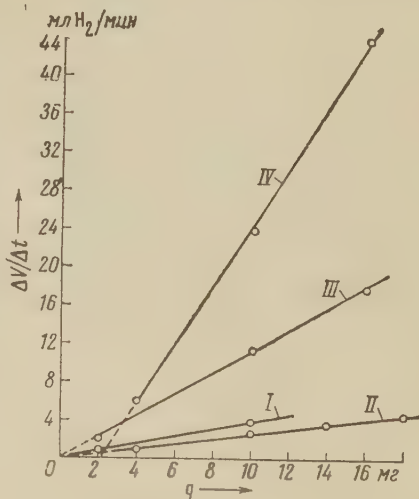


Рис. 4. Зависимость скорости гидрирования  $\alpha$ -кетокислот от количества катализатора. I —  $\alpha$ -нафтилглиоксиловая кислота (25°, 5 ммоль), II —  $\alpha$ -нафтилглиоксиловая кислота не очищенная форконтактом (25°, 3 ммоль), III —  $\alpha$ -нафтилглиоксиловая кислота (40°, 3 ммоль), IV — фенилглиоксиловая кислота (25°, 5 ммоль)

зывая тем самым коагуляцию коллоидного металла. В случае коллоидных катализаторов это должно сопровождаться снижением скорости реакции и повышением роли диффузионных факторов в кинетике реакций. В исследованном интервале температур (до 40°) нами не было обнаружено падения скорости за счет диффузионных факторов, что видно из кривой зависимости скорости реакции от количества катализатора при 40° (кривая III на рис. 4). Следовательно, во время опытов коагуляции катализатора в заметной степени не происходило.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
4 IV 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, Ю. И. Петров, ДАН, 127, № 3, 557 (1959); Сообщение на VIII Менделеевском съезде, М., 1959. <sup>2</sup> Е. И. Клабуновский, В. В. Патрикеев, ДАН, 78, № 3, 485 (1951). <sup>3</sup> Э. М. Натансон, Коллоидные металлы, Киев, 1959, стр. 282. <sup>4</sup> K. Kindler, W. Metzendorf, Ber., 76, 308 (1943). <sup>5</sup> K. Skita, Ber., 45, 3582 (1912). <sup>6</sup> Ю. С. Залькинд, М. Н. Вишняков, Л. Н. Марев, ЖОХ, 3, 91 (1933). <sup>7</sup> Х. В. Бальян, Докт. диссертация, Л., 1960. <sup>8</sup> F. F. Blicke, R. F. Feldkamp, J. Am. Chem. Soc., 66, 1087 (1944). <sup>9</sup> А. А. Баландин, Изв. АН СССР, № 4, 339 (1945). <sup>10</sup> С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва, Теоретические основы гидрирования жиров, Изд. АН СССР, 1948. <sup>11</sup> W. Hückel, Katalyse mit kolloidalen Metallen, Leipzig, 1927. <sup>12</sup> В. Дэнворс, Ф. Норд, Катализ, Исследование гетерогенных процессов, ИЛ, 1956, стр. 375. <sup>13</sup> П. А. Ребиндер, ДАН, 52, 235 (1946). <sup>14</sup> W. Heller, T. L. Pugh, J. Chem. Phys., 22, 1778 (1954).



М. Ю. ЛУКИНА, С. В. ЗОТОВА, М. А. МАРКОВ,  
В. А. ОВОВА и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

### ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗОПРОПЕНИЛЦИКЛОПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ КИЗЕЛЬГУРА

Ранее нами было показано, что трехчленное кольцо алкилциклопропанов в присутствии целого ряда катализаторов сравнительно легко раскрывается по связи, лежащей рядом с заместителем, причем образуются олефины с открытой цепью<sup>(1,2)</sup>. Первая попытка изучения поведения в этих условиях углеводородов ряда циклопропана, в которых кольцо сопряжено с двойной связью, была неудачной, так как в самом начале опыта катализатор полностью отравлялся продуктами реакции<sup>(3)</sup>.

В настоящей работе, проводя кратковременные опыты и анализируя катализаты с помощью газожидкостной хроматографии, мы смогли несколько более подробно изучить подобные превращения на примере изопропенилциклопропана. Оказалось, что в присутствии кизельгура в одних и тех же условиях алкилциклопропан и «сопряженный» углеводород ряда циклопропана ведут себя совершенно различно. Так, при 100° изопропилциклопропан на 30% претерпевал изомеризацию в олефины, причем вес полученного катализата соответствовал весу взятого в реакцию углеводорода. В тех же условиях (на свежем катализаторе) изопропенилциклопропан в 30-минутном опыте давал лишь незначительное количество жидкого катализата (8% от веса исходного углеводорода) и свыше 90% — полимера, задерживающегося на катализаторе.

Полимерный продукт легко отделялся от катализатора с помощью экстрагирования *n*-пентаном и представлял собой густую бледно-желтую смолу с приятным хвойным запахом. Предполагается в дальнейшем исследовать полимер более подробно.

Анализ жидких катализаторов показал, что они содержат не вошедший в реакцию изопропенилциклопропан, а так же все возможные 2-метилпентадиены. Количественный состав жидких продуктов реакции приводится в экспериментальной части, однако эти данные не имеют особенного значения, так как в присутствии кизельгура двойные связи в диенах могут передвигаться.

По мере образования полимера, остающегося на катализаторе, последний терял свою активность, что можно было наблюдать при проведении более длительных опытов. Так, в 200-минутном опыте соотношение веса жидкого катализата и полимера (по привесу катализатора) составляло уже не 8 : 92, как в 30-минутном опыте, а 53 : 47, и общий процент превращения изопропенилциклопропана не превышал 70%, вместо 93%.

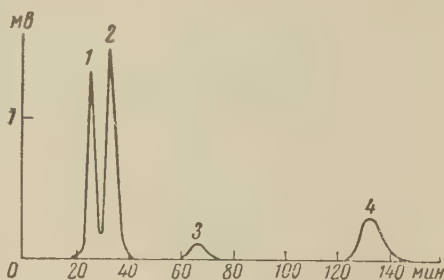
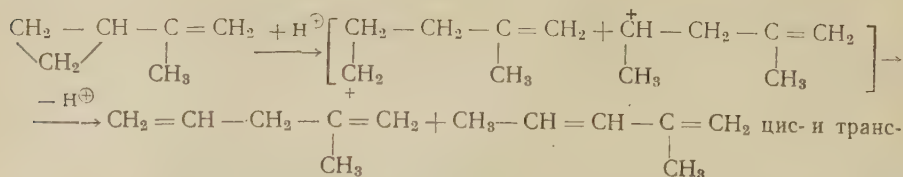


Рис. 1. Хроматограмма искусственной смеси  
1—2-метилпентадиен-1,3 транс, 2 — изопропенилциклопропан, 3 — 2-метилпентадиен-1,3 цис, 4 — 2-метилпентадиен-1,4

Наличие в катализате 2-метилпентадиенов можно объяснить изомеризацией трехчленного цикла изопропенилциклопропана по следующей схеме:



Полимер — основной продукт, получающийся при взаимодействии изопропенилциклопропана и кизельгура, может образоваться или из метил-

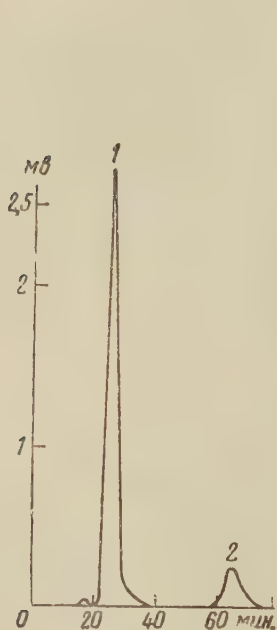


Рис. 2. Хроматограмма 2-метилпентадиена-1,3. 1—2-метилпентадиен-1,3 транс, 2—2-метилпентадиен-1,3 цис

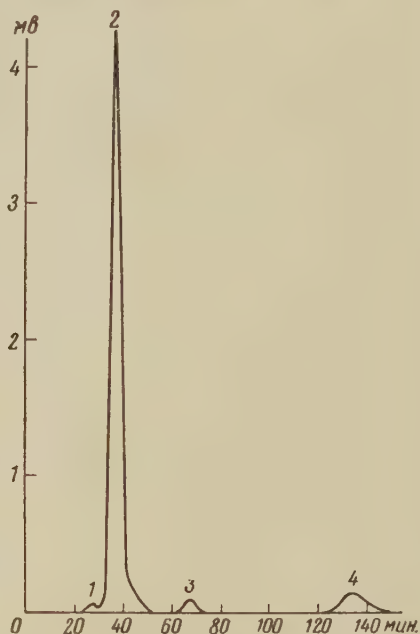


Рис. 3. Хроматограмма катализата, полученного при катализе изопропенилциклопропана при 100°. 1—2-метилпентадиен-1,3 транс, 2—изопропенилциклопропан, 3—2-метилпентадиен-1,3 цис, 4—2-метилпентадиен-1,4

пентадиенов-1,3, т. е. как вторичный продукт реакции, или на промежуточной стадии реакции, до стабилизации иона карбония, который сам может являться первоначальным центром полимеризации. Окончательно судить о механизме реакции на основании экспериментальных данных, полученных в настоящей работе не представляется возможным, поэтому мы предполагаем продолжить эти исследования. Сам факт интенсивной полимеризации, имеющий место при контакте «сопряженного» циклопропанового углеводорода с кизельгуром имеет, по нашему мнению, значительный интерес, так как свидетельствует о повышенной реакционной способности таких систем.

### Экспериментальная часть

1. Синтез и свойства углеводородов. Изопропенилциклопропан был получен дегидратацией диметилциклопропилкарбинола по ранее описанной методике (<sup>4</sup>). Изопропилциклопропан получался гидри-

ованием изопропенилциклопропана в автоклаве над медно-хромовым атализатором при 100—130°. 2-метилпентадиен-1,4 и смесь стереоизомерных 2-метилпентадиенов-1,3 (эталон, необходимые для анализа катализаторов), получались разгонкой на колонке продуктов пиролиза ацетата нередельного спирта, синтезированного из металлхлорида и ацетальдегида.

Константы полученных углеводородов, а также литературные данные по константам приведены в табл. 1.

Таблица 1

| Углеводород                      | Т. кип., °C<br>(760 мм) | $n_D^{20}$         | $d_4^{20}$         |
|----------------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|
| Изопропенилциклопропан           | 70,3<br>70,33*          | 1,4255<br>1,42550* | 0,7513<br>0,75153* |
| Изопропилциклопропан             | 58,2<br>58,37*          | 1,3863<br>1,38639* | 0,6981<br>0,69829* |
| 2-Метилпентадиен-1,4             | 56,3<br>56**            | 1,4057<br>1,405**  | 0,6928<br>0,694**  |
| Цис-, транс-2-метилпентадиен-1,3 | 75,5<br>76**            | 1,4462<br>1,446**  | 0,7207<br>0,719**  |

\* По(\*). \*\*По(\*\*).

2. Методика работы. Каталитические опыты проводились по описанной ранее методике (1). В качестве катализатора употреблялся кивельгур «Кисатиби» в количестве 10 мл, предварительно прогретый при 120° в токе азота до полного удаления влаги. Для каждого опыта использовалась новая порция катализатора, объемная скорость пропускания углеводорода над катализатором во всех случаях была равна 0,2 часа<sup>-1</sup>.

Таблица 2

| Углеводороды                     | Составлено, вес. % | Определено по хроматограмме, вес. % |
|----------------------------------|--------------------|-------------------------------------|
| 2-Метилпентадиен-1,3 транс, цис- | 36,2               | 32,6<br>4,2                         |
| 2-Метилпентадиен-1,4             | 20,3               | 21,2                                |
| Изопропенилциклопропан           | 43,5               | 42,1                                |

При хроматографировании жидкой фазой служил насыщенный раствор азотнокислого серебра в глицерине (7, 8), в качестве носителя диатомитовый кирпич с размером частиц 0,25—0,5 мм. На приборе был установлен детектор по теплопроводности. Анализ проводился при 40° и скорости газа-носителя (азот) на входе 30 мл/мин. В табл. 2 и на рис. 1 приведены результаты хроматографического определения состава искусственной смеси, приготовлен-

Таблица 3

| Углеводород            | Длительн. опыта, мин. | Вес пропущен. углеводорода, г | Вес катализатора, г | Привес катализатора, г | Преобразование, % |
|------------------------|-----------------------|-------------------------------|---------------------|------------------------|-------------------|
| Изопропилциклопропан   | 60                    | 1,70                          | 1,70                | —                      | 30*               |
| Изопропенилциклопропан | 30                    | 0,75                          | 0,07                | 0,69                   | 93                |
| Изопропенилциклопропан | 200                   | 6,50                          | 3,10                | 3,10                   | 70,0              |

\* Определение олефинов в этом опыте проводилось спомощью бромных чисел.

ной из полученных нами углеводородов. Хроматограмма смеси 2-метилпентадиенов-1,3 дана на рис. 2. Она показывает, что смесь содержит 89,3% транс-изомера и 10,7% цис-изомера.

3. Каталитические опыты. Данные, полученные при каталитических опытах, приведены в табл. 3. Опыты проводились при 100°. Данные табл. 3 показывают, что в одних и тех же условиях превращения в случае изопропенилциклопропана проходят значительно более интенсивно, чем в случае изопропилциклопропана. Вес жидкого катализата в этом случае не соответствует весу исходного углеводорода, так как часть продукта

Таблица 4

| Углеводороды                    | При 100°          |                   |                    | При 150°          |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
|                                 | первые<br>30 мин. | вторые<br>30 мин. | 200 мин.<br>работы | 30 мин.<br>работы |
| Изопропенил-<br>циклопропан     | 88,2              | 93,5              | 52,9               | 30,0              |
| 2-Метилпента-<br>диен-1,3 транс | 1,4               | 0,2               | 5,1                | 26,2              |
| 2-Метилпента-<br>диен-1,3 цис   | 2,8               | 1,0               | 8,0                | 18,8              |
| 2-Метилпента-<br>диен-1,4       | 7,1               | 4,6               | 34,0               | 20,5              |
| Не расшифровано                 | 0,5               | 0,7               | 0,0                | 4,4               |

реакции остается на катализаторе в виде полимера. С течением времени процент превращения падает, вследствие отравления катализатора.

Состав жидких катализаторов (в процентах), полученных в опытах с изопропенилциклопропаном за различные периоды работы катализатора при различных температурах, приведен в табл. 4. Эти данные показывают, что во всех опытах в жидких катализатах присутствуют различные 2-метилпентадиены, причем соотношение изомеров

меняется в зависимости от времени работы и температуры реакции. При 150°, помимо 2-метилпентадиенов-1,3 и 1,4, в заметном количестве появляется нерасшифрованная примесь. Можно предполагать, что это 2-метилпентадиены-2,4, образовавшиеся в результате передвижения двойной связи в 2-метилпентадиене-1,4.

Хроматограмма катализата, полученного при 100°, дана на рис. 3.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
3 IV 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Б. А. Казанский, ДАН, 114, № 4, 799 (1957).
- <sup>2</sup> М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Б. А. Казанский, ДАН, 123, № 1, 105 (1958).
- <sup>3</sup> Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. Г. Черкашина, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, № 3, 553.
- <sup>4</sup> Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, № 1, 36.
- <sup>5</sup> V. A. Slabey, P. H. Wise, L. G. Gibbons, J. Am. Chem. Soc., 71, 1518 (1949).
- <sup>6</sup> F. D. Rossini et al., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, 1953.
- <sup>7</sup> M. E. Bednas, D. S. Russell, Canad. J. Chem., 36, № 9, 1272 (1958).
- <sup>8</sup> B. W. Bradford, J. Inst. Petrol., 41, 81 (1955).



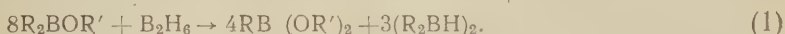
Б. М. МИХАЙЛОВ и Л. С. ВАСИЛЬЕВ

# РЕАКЦИИ ДИБОРАНА И АЛКИЛДИБОРАНОВ С ЭФИРАМИ БОРНОЙ И АЛКИЛБОРНЫХ КИСЛОТ И ИХ ТИОАНАЛОГАМИ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 28 III 1961)

Одним из нас и Дороховым <sup>(1)</sup> было найдено, что при действии диборана на эфиры диарилборных кислот образуются диарилдибораны и ортобораты.

Продолжая исследование реакций диборана с борорганическими соединениями, мы обнаружили, что при взаимодействии диборана и эфиров диалкилборных кислот при комнатной температуре вместо ожидаемых тетраалкилдиборанов и эфиров борной кислоты с хорошими выходами образуются эфиры алкилборных кислот и тетраалкилдибораны согласно следующему уравнению:

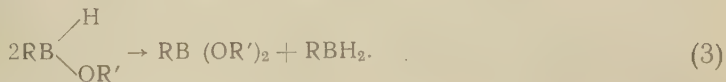


Механизм этой реакции состоит из ряда последовательных и параллельных превращений, заключающихся в замещении атома водорода в диборане или его производных на алкоксильные или алкильные радикалы.

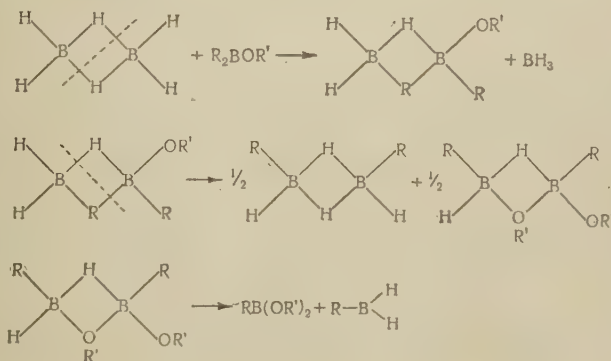
Первое направление начальной стадии реакции заключается в обмене атома водорода в диборане на алкильную группу, в результате чего образуются алкилалкоксидиборан и алкилборан:



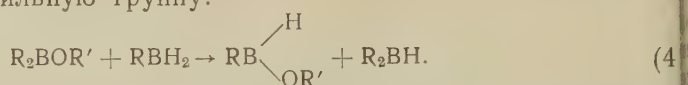
Образующийся по (2) алкилалкоксидиборан затем диспропорционируется в эфир алкилборной кислоты и алкилборан



Уравнения (2) и (3) являются схематическим изображением процессов. В действительности и эти, и все рассматриваемые ниже реакции протекают с участием димерных молекул с трехцентровыми связями, образуемыми атомами бора и водорода, а также алкильными и алкоксильными группами. Гак, уравнения (2) и (3) следовало бы изобразить следующим образом:



Алкилборан (3), как соединение, содержащее связь В — Н, в свою очередь может вступать в реакции с эфирами диалкилборных кислот, обменивая атом водорода на алкильную группу:

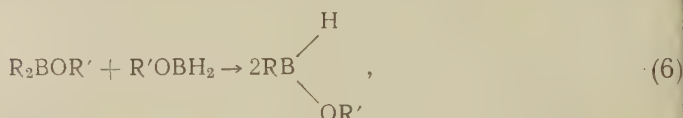


Таким образом, в результате реакции (4) получают диалкилборан димеризующийся в тетраалкилдиборан, и алкилалкоксиборан, превращающийся по (3) в эфир алкилборной кислоты и алкилборан.

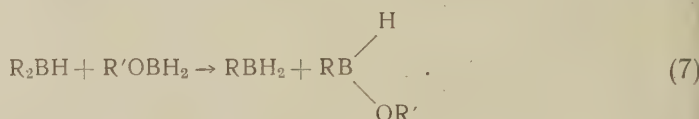
Второе направление первичной реакции заключается в обмене алкоксильной группы в эфире диалкилборной кислоты на атом водорода, в результате чего получают диалкилборан и алкоксиборан:



Алкоксиборан может претерпевать различные превращения. Так, реагируя с эфирами диалкилборных кислот, он превращается в алкилалкоксиборан



а его реакция с диалкилбораном приводит к алкилборану и алкилалкоксиборану



Кроме того алкоксибораны могут распадаться на ортобораты и диборан (через стадию образования диалкоксиборана) (2) по следующему уравнению:



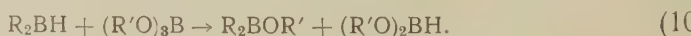
И действительно, в некоторых опытах при разгонке продуктов реакции удавалось выделить небольшие количества ортоборатов.

Следовательно, и при этом начальном направлении реакции (5) процесс в конечном счете завершается образованием тех же конечных продуктов поскольку алкилбораны и алкилалкоксибораны превращаются в дальнейшем по уравнениям (3) и (4) в эфир алкилборной кислоты и тетраалкилдиборан.

Далее мы исследовали реакции ортоборатов с алкилборанами. Было найдено, что тетраалкилдибораны, полученные нами ранее из диборана и бортриалкилов (3), реагируют с ортоборатами, медленно при комнатной температуре и быстро при умеренном нагревании (60—100°), с образованием эфиров алкилборных кислот с выходами около 80% согласно следующему уравнению:



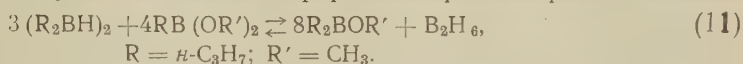
Начальная стадия этой реакции заключается в обмене атома водорода в тетраалкилдиборане на алкоксильную группу:



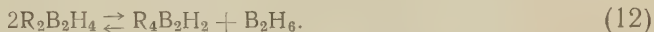
Вторая теоретически возможная реакция — обмен алкильной группы на алкоксильную — мало вероятна, так как подобное превращение, как это известно из исследований реакций между бортриалкилами и ортоборатами (4, 5) требует более высокой температуры (~ 200°).

Дальнейшие превращения эфиров диалкилборных кислот и диалкоксиборанов (10) аналогичны превращениям, описываемым уравнениями (6)–

), (3) — (5), в результате чего образуются эфир алкилборной кислоты и диалкилборан. Все вышеприведенные реакции являются обратимыми. Реакция (1), например, может быть смещена в сторону образования эфира диалкилборной кислоты, если из реакционной массы удалять диборан. Так, при кипячении в течение 4 час. тетра-*n*-пропилдиборана и диметилового эфира *n*-пропилборной кислоты выделилось ~ 50 % диборана, а при перегонке продуктов реакции, предварительно обработанных анилином, с тем же выходом был получен метиловый эфир ди-*n*-пропилборной кислоты:



Обратимым является также превращение диалкилдиборана в диборан и тетраалкилдиборан



Поэтому, если тетраалкилдиборан и ортоборат нагревать при кипении, то в результате реакция пройдет не по (9), а по следующему уравнению:



Так, при кипячении тетра-*n*-пропилдиборана и метилбората в течение 2 час. выделилось 100 % диборана, считая на уравнение (13), а при перегонке продуктов реакции был получен диметиловый эфир *n*-пропилборной кислоты выходом 80 %.

Нами было также найдено, что диалкилдибораны реагируют с бортриалкилами с образованием тетраалкилдиборанов. Это дало нам возможность провести некоторые интересные реакции в присутствии каталитических количеств тетраалкилдиборанов между бортриалкилами, ортоборатами или эфирами алкилборных кислот, одна из которых была уже отмечена нами в предварительном сообщении (6).

Как уже было сказано нами ранее, бортриалкилы медленно реагируют с ортоборатами при температуре около 200°, причем в зависимости от характера алкильной группы в бортриалкиле образуются эфиры алкил- или диалкилборных кислот. Проведение этой реакции в присутствии каталитического количества тетраалкилдиборана позволяет быстро при умеренном нагревании (60—100°) получать эфиры алкилборных кислот с высокими выходами (70—90 %):

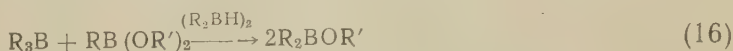


Реакция сводится к взаимодействию тетраалкилдиборана и ортобората (9) и последующему превращению образовавшегося диалкилдиборана и исходного бортриалкила в тетраалкилдиборан. Таким путем тетраалкилдиборан, катализируя процесс (14), все время регенерируется. Таким же путем эфиры диалкилборных кислот с высокими выходами (70—90 %) могут быть превращены в эфиры алкилборных кислот, если их нагревать с ортоборатами в присутствии каталитического количества тетраалкилдиборана:



Здесь также из тетраалкилдиборана и ортобората образуется сначала диалкоксиборан, который или непосредственно (аналогично (6) и (3)) или через стадию распада на диборан и ортоборат превращает эфиры диалкилборных кислот в эфиры алкилборных кислот (аналогично уравнениям (8) и (1)), причем регенерируется тетраалкилдиборан.

Можно, наконец, под влиянием небольшого количества тетраалкилдиборана превратить равномолекулярную смесь бортриалкила и эфира алкилборной кислоты в эфир диалкилборной кислоты:

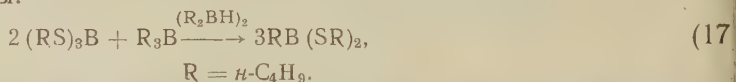


(выход эфиров диалкилборных кислот составляет 50—70 %).



Следует заметить, что реакции (15) и (16) (а также (1)) являются единственными методами превращения эфиров диалкилборных кислот в эфиры алкилборных кислот и наоборот. Таким образом, теперь появилась возможность легко и просто из олефинов, диборана и спиртов получать эфиры алкил- и диалкилборных кислот и взаимно превращать их друг в друга.

Подобно ортоборатам, эфирам алкил- и диалкилборных кислот ведут себя тиоаналоги. Так, при нагревании три-*n*-бутилтиобората и три-*n*-бутилбора в присутствии каталитических количеств тетра-*n*-бутилдиборана при 130—140° в течение 2 час. нами с 73% выходом был получен ди-*n*-бутиловый эфир *n*-бутилтиоборной кислоты (17). В качестве побочного продукта реакции было выделено небольшое количество *n*-бутилового эфира ди-*n*-бутилтиоборной кислоты.



Надо отметить, что эта реакция требует более жестких условий, чем в случае ортоборатов. Это, по-видимому, связано с тем фактом, что атом водорода в тетраалкилмеркаптодиборане, образующемся на первой стадии процесса (см. (10), где  $(R'O)_3B$  заменено на  $(RS)_3B$ ), вступает в реакции с различными реагентами только при температуре около 100° (7). В силу этого, наверное, и обмен атома водорода в тетраалкилмеркаптодиборане на алкильную группу протекает достаточно быстро при температуре около 100° и выше. Возможно, что диалкоксидиборан при комнатной температуре или при умеренном нагревании (60—100°) также лишь медленно обменивает свой атом водорода на алкильную группу. Однако в отличие от тетраалкилмеркаптодиборана диалкоксидиборан — неустойчивое соединение, легко распадающееся на диборан и ортоборат (аналогично (8)) и, таким образом, в реакциях с участием диалкоксидиборанов при низких температурах, когда он обменивает свой атом водорода на алкильную группу, фактически принимает участие не сам диалкоксидиборан, а диборан.

Следует отметить, что все приведенные выше реакции с участием тетраалкилдиборана очень удобны и просты в препаративном отношении. Для проведения реакции смесь реагентов нагревают при перемешивании 1,5—2 часа на кипящей водяной бане (за исключением реакций с тиопроизводными, которые проходят с той же скоростью при 130—140°) в присутствии 1% (молярного) тетраалкилдиборана. Затем реакционная смесь обрабатывается спиртом или анилином для удаления следов алкилборанов, и простой перегонкой с высокими выходами получаются эфиры алкил- или диалкилборных кислот.

Так как реакции являются обратимыми, то после выделения основного продукта реакции процесс снова сдвигается в сторону его образования. Таким образом, из полученных при фракционировании промежуточных фракций и побочных продуктов реакции при повторном проведении процесса вновь получается нужный эфир, в результате чего выход эфира приближается к теоретическому.

Каталитическое действие на реакции (14), (15) и (16) оказывает не только тетраалкилдиборан, но и диборан, его алкильные, алкоксильные и алкилмеркаптопроизводные.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
22 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, ДАН, **130**, 782 (1960). <sup>2</sup> A. V. Burg, H. J. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., **55**, 4020 (1933). <sup>3</sup> Б. М. Михайлов, А. А. Ахназарян, Л. С. Васильев, ДАН, **136**, 828 (1961). <sup>4</sup> U. Bults, R. Thomas, Am. pat. 2835693 (1958); Chem. Abstr., **52**, 18216 (1958). <sup>5</sup> R. Köster, Angew. Chem., **71**, 31 (1959). <sup>6</sup> Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, № 3, 531. <sup>7</sup> Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, ДАН, **131**, 843 (1960).



# ХИМИЯ

Корреспондент АН СССР О. А. РЕУТОВ, Т. А. СМОЛИНА и В. А. КАЛЯВИН

## РЕАКЦИЯ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗИЛМЕРКУРБРОМИДОВ С БРОМНОЙ РТУТЬЮ, МЕЧЕННОЙ РАДИОАКТИВНЫМ ИЗОТОПОМ $\text{Hg}^{203}$

В связи с исследованием механизма электрофильного замещения у насыщенного атома углерода, мы изучали в последнее время на ряде примеров (3,6) реакцию изотопного обмена ртутноорганических солей с галогидной ртутью



Наиболее обстоятельно удалось изучить кинетику легко протекающей реакции изотопного обмена эфиров  $\alpha$ -броммеркурарилуксусных кислот ( $\text{R}_1 = \text{Ar}$ ,  $\text{R}_2 = \text{COOAlk}$ ,  $\text{R}_3 = \text{H}$ ) с радиоактивной бромной ртутью (3,6).

В настоящей работе описываются результаты изучения кинетики реакции изотопного обмена на более простых, бензильных, ртутноорганических соединениях ( $\text{R}_1 = \text{Ar}$ ,  $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ ) с бромной ртутью, меченной радиоактивным изотопом  $\text{Hg}^{203}$

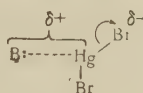


Прежде всего оказалось, что замена карбалкоксильной группы на водород, т. е. переход от эфиров  $\alpha$ -броммеркурарилуксусных кислот к бензилмеркурбромидам, приводит к значительному понижению скорости расщепляемой реакции изотопного обмена.

Во всех испробованных нами растворителях (толуол, бромбензол, спирт, кетон, диоксан, ацетонитрил, N,N-диметилформамид, ледяная уксусная муравьиная кислоты, изоамилацетат, изоамиловый эфир, четыреххлористый углерод, пиридин) либо реакция идет слишком медленно, либо происходит разложение ртутноорганической соли. Исключение представляет хинолин, в котором изотопный обмен идет при 70° со скоростью, удобной для снятия кинетики, и без разложения ртутноорганической соли. В этих условиях, естественно, бромная ртуть, по меньшей мере частично, находится в виде комплекса с хинолином.

Реакция изотопного обмена бензилмеркурбромида с бромной ртутью имеет общий второй порядок и первый порядок по каждому из компонентов. Таким образом, это — бимолекулярная реакция электрофильного замещения у насыщенного атома углерода ( $S_E2$ ).  $K_2 = 0,148 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$ .

С бензилмеркурбромидом, по-видимому, реагирует не свободная бромная ртуть, а ее комплекс с хинолином ( $\text{B} \cdot$ )\*; молекулы этого комплекса должны быть более полярными, чем молекулы бромной ртути:



\* Не исключена возможность того, что ртутноорганическая соль также может участвовать в реакции в виде комплекса  $\text{R}-\text{HgX} \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ .

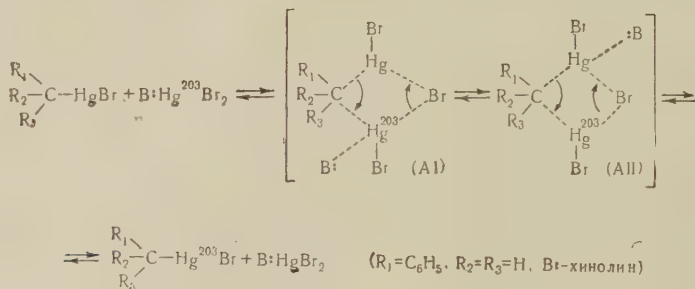
Неоднократно отмечавшееся нами ранее <sup>(1,2)</sup> каталитическое влияние оснований на скорость реакции изотопного обмена типа



по-видимому, обязано частично тому, что комплекс основания с галоидной ртутью ( $B:HgX_2$ ) — более сильный электрофильный реагент, чем малополярная молекула галоидной ртути.

Вторая возможная причина каталитического действия оснований заключается в сольватации основанием атома ртути, уходящего из молекулы ртутноорганического соединения.

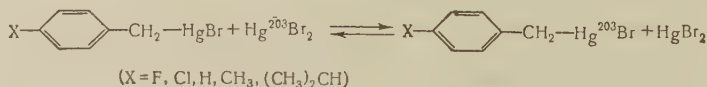
С учетом этих предположений механизм реакции изотопного обмена бензилмеркурбромида с бромной ртутью в хинолине можно выразить следующей схемой \*:



Открытым остается вопрос о том, переходит ли молекула основания **B** внутри активированного комплекса от радиоактивного атома ртути к нерадиоактивному или же процесс (AI)  $\rightarrow$  (AII) есть процесс ухода нерадиоактивного атома ртути с одновременной его сольватацией другой молекулой основания. Конечно, такой вопрос снимается, если в образовании переходного состояния участвует не молекула ртутноорганической соли, а ее комплекс с хинолином  $R_1R_2R_3-HgBr:B$ .

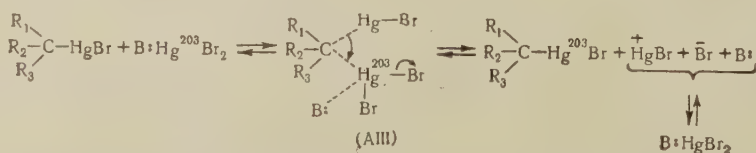
Энергия активации рассматриваемой реакции оказалась равной  $18,8 \pm 0,9$  ккал/моль. Константа скорости  $K_2$  равна 0,066; 0,148; 0,323; 0,641 л·моль<sup>-1</sup>·час<sup>-1</sup> при температуре 60; 70; 80 и 88°, соответственно.

Влияние структурных факторов на скорость рассматриваемой реакции мы изучили на примере серии пара-замещенных бензилмеркурбромидов:



Все реакции проводились в среде хинолина \*\* при эквимолекулярных концентрациях реагентов, равных  $5,4 \cdot 10^{-2}$  мол/л, и температуре 70°.

\* Изображенное на этой схеме циклическое переходное состояние в реакциях рассматриваемого типа тем более вероятно, чем менее полярен растворитель. Так как хинолин не является неполярным растворителем, то нельзя считать исключенной возможность нециклического переходного состояния типа (A III):



\*\* Хинолин длительное время выдерживался над твердым едким кали и перед каждым опытом перегонялся над цинковой пылью. Отбиралась фракция с т. кип. 118—119° при 20 мм рт. ст.

Растворы ртутноорганического соединения и бромной ртути, доведенные до температуры опыта в термостатированной системе, сливались вместе, через определенные промежутки времени из реакционной смеси отбира-

Таблица 1

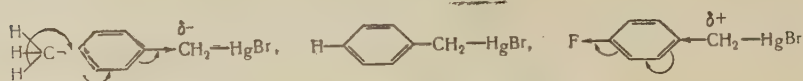
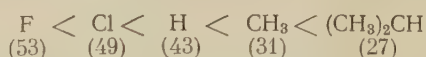


|                  | Время<br>реакц.<br><i>t</i> , час. | Активность слоя,<br>имп/мин |                    | Степень<br>изотопн.<br>обмена <i>F</i> | $-\lg (1 - F)$ | $K_2$ ,<br>л/моль·час |
|------------------|------------------------------------|-----------------------------|--------------------|--|----------------|-----------------------|
|                  |                                    | водного                     | органи-<br>ческого |  |                |                       |
| $X = (CH_3)_2CH$ | 10                                 | 2000                        | 258                | 0,23                                   | 0,1135         | 0,237                 |
|                  | 15                                 | 1824                        | 355                | 0,33                                   | 0,1739         |                       |
|                  | 20                                 | 1828                        | 472                | 0,41                                   | 0,2291         |                       |
|                  | 25                                 | 1709                        | 538                | 0,48                                   | 0,2840         |                       |
|                  | 30                                 | 1611                        | 635                | 0,56                                   | 0,3565         |                       |
|                  | 35                                 | 1474                        | 642                | 0,61                                   | 0,4089         |                       |
|                  | 40                                 | 1440                        | 707                | 0,68                                   | 0,4949         |                       |
|                  | 45                                 | 1408                        | 755                | 0,70                                   | 0,5229         |                       |
|                  | 50                                 | 1459                        | 880                | 0,75                                   | 0,6021         |                       |
|                  | 60                                 | 1256                        | 837                | 0,80                                   | 0,6990         |                       |
| $X = CH_3$       | 6                                  | 2217                        | 183                | 0,15                                   | 0,0706         | 0,206                 |
|                  | 17                                 | 3317                        | 653                | 0,33                                   | 0,1739         |                       |
|                  | 20                                 | 2741                        | 594                | 0,36                                   | 0,1938         |                       |
|                  | 25                                 | 2489                        | 678                | 0,43                                   | 0,2441         |                       |
|                  | 30                                 | 2711                        | 905                | 0,50                                   | 0,3010         |                       |
|                  | 35                                 | 2103                        | 814                | 0,56                                   | 0,3565         |                       |
|                  | 40                                 | 2761                        | 1185               | 0,60                                   | 0,3979         |                       |
|                  | 45                                 | 2082                        | 919                | 0,61                                   | 0,4089         |                       |
|                  | 50                                 | 2208                        | 1154               | 0,69                                   | 0,5086         |                       |
|                  | 55                                 | 2280                        | 1182               | 0,68                                   | 0,4949         |                       |
| $X = H$          | 10                                 | 2420                        | 170                | 0,13                                   | 0,0605         | 0,148                 |
|                  | 20                                 | 2485                        | 388                | 0,27                                   | 0,1376         |                       |
|                  | 30                                 | 1963                        | 447                | 0,37                                   | 0,2007         |                       |
|                  | 42                                 | 2153                        | 708                | 0,50                                   | 0,3010         |                       |
|                  | 50                                 | 1726                        | 648                | 0,55                                   | 0,3468         |                       |
|                  | 60                                 | 1743                        | 798                | 0,63                                   | 0,4318         |                       |
|                  | 74                                 | 1496                        | 827                | 0,71                                   | 0,5376         |                       |
|                  | 94                                 | 1331                        | 856                | 0,78                                   | 0,6576         |                       |
| $X = Cl$         | 10                                 | 2210                        | 174                | 0,15                                   | 0,0706         | 0,131                 |
|                  | 20                                 | 2020                        | 277                | 0,24                                   | 0,1192         |                       |
|                  | 30                                 | 1926                        | 390                | 0,34                                   | 0,1938         |                       |
|                  | 40                                 | 1701                        | 473                | 0,44                                   | 0,2518         |                       |
|                  | 50                                 | 1616                        | 558                | 0,51                                   | 0,3098         |                       |
|                  | 60                                 | 1453                        | 587                | 0,58                                   | 0,3768         |                       |
|                  | 79                                 | 1304                        | 678                | 0,68                                   | 0,4949         |                       |
| $X = F$          | 6                                  | 2349                        | 86                 | 0,07                                   | 0,0315         | 0,121                 |
|                  | 20                                 | 3146                        | 418                | 0,23                                   | 0,1135         |                       |
|                  | 25                                 | 3007                        | 505                | 0,29                                   | 0,1487         |                       |
|                  | 30                                 | 2818                        | 544                | 0,32                                   | 0,1675         |                       |
|                  | 35                                 | 2719                        | 648                | 0,38                                   | 0,2076         |                       |
|                  | 40                                 | 2241                        | 573                | 0,41                                   | 0,2291         |                       |
|                  | 45                                 | 2572                        | 732                | 0,44                                   | 0,2518         |                       |
|                  | 50                                 | 2631                        | 811                | 0,47                                   | 0,2757         |                       |
|                  | 55                                 | 2673                        | 962                | 0,53                                   | 0,3279         |                       |

лись пробы раствора. Затем проба хинолинового раствора в 10 раз разбавлялась толуолом, и этот раствор обрабатывался насыщенным раствором бромистого натрия в воде для удаления бромной ртути. Водный слой, содержащий бромную ртуть, отделялся от органического слоя, содержащего ртутноорганическую соль, и активность каждого из слоев определялась на установке Б-2.

Результаты изотопного обмена приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Из этих результатов \* видно, что заместители X располагаются в следующий ряд по ускоряющему влиянию на рассматриваемую реакцию изотопного обмена (в скобках приведены периоды полубомена, в часах)\*\*:



Наблюдаемая зависимость скорости рассматриваемой  $S_E2$ -реакции от природы заместителя X вполне понятна: влияние электроотрицательных

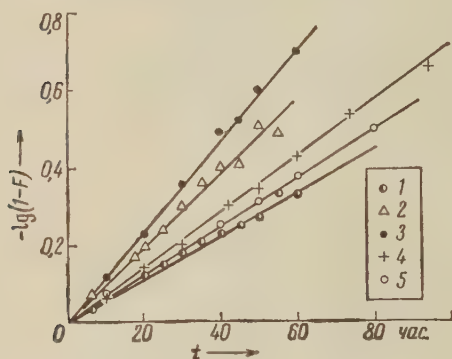


Рис. 1. Изотопный обмен  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{HgBr}$  с  $\text{Hg}^{203}\text{Br}_2$  в хинолине при  $70^\circ$ .  
1— $n\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{HgBr}$ , 2— $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{HgBr}$ ,  
3— $n\text{-изо-C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{HgBr}$ , 4— $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgBr}$ ,  
5— $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{HgBr}$

заместителей выражается в появлении на атоме углерода, связанном со ртутью, частичного отрицательного, а влияние электроположительных — частичного положительного зарядов (по-видимому, главным образом в момент реакции), сравнительно с незамещенным бензилмеркурбромидом.

В первом случае атака ртутноорганического соединения электрофильным комплексом  $\text{B} : \text{HgBr}_2$  облегчается, во втором — затрудняется.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
24 III 1961

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. А. Реутов, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 684. <sup>2</sup> О. А. Реутов, Т. А. Смолина, У Ян - Цей, Ю. Н. Бубнов, Научн. докл. высш. школы, Химия и хим. технол., № 2, 324 (1958). <sup>3</sup> О. А. Реутов, У Ян - Цей, И. П. Белецкая, Сборн. Кинетика и катализ, 1960, стр. 43. <sup>4</sup> О. А. Reutow, Angew. Chem., 21, 688 (1957). <sup>5</sup> О. А. Reutow, Res. Chem. Progr., № 3 (1961). <sup>6</sup> О. А. Реутов, В. И. Соколов, И. П. Белецкая, ДАН, 136, 631 (1961).

\* Опыты по изотопному обмену, проведенные в одинаковых условиях, но в разное время, дали хорошую воспроизводимость результатов: прямые  $\lg(1-F) = f(t)$  для каждого ртутноорганического соединения практически совпадали, разброс точек для каждой прямой в среднем не превышал  $\pm 3\%$ .

\*\* Отметим, что зависимость скорости этой реакции от характера заместителей X обратна зависимости изученной одним из нас с В. И. Соколовым и И. П. Белецкой (<sup>6</sup>) мономолекулярной реакции ( $S_E1$ ) изотопного обмена этилового эфира  $\alpha$ -броммеркурфенилуксусной кислоты с бромной ртутью.



П. И. САНИН, В. В. ШЕР, Л. Ф. ЧЕРНЯВСКАЯ и Н. В. МЕЛЕНТЬЕВА

# АНТИОКИСЛИТЕЛИ ТИПА ДИАЛКИЛДИТИОФОСФАТОВ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 8 II 1961)

В предшествующих работах было показано, что некоторые производные дитиофосфорной кислоты, а именно диалкилдитиофосфаты металлов, являются полифункциональными присадками к смазочным маслам (<sup>1,2</sup>). Присадки этого типа обладают моющими, антикоррозионными и противоизносными свойствами; при соответствующем строении они могут также служить депрессорами и деэмульгаторами.

В настоящей работе даны результаты исследования диалкилдитиофосфатов металлов как антиокислителей углеводородов смазочных масел. Была изучена сравнительная антиокислительная активность диалкилдитиофосфатов металлов различного строения и показано влияние некоторых факторов на процесс окисления углеводородов в присутствии этих присадок. Для исследования были синтезированы присадки, строение которых дано в табл. 1.

Таблица 1

Строение присадок типа солей диалкилдитиофосфатов

| Наименование присадки | Формула  |
|-----------------------|--|
| ДФ-1                  | $[(RO)_2PSS]_2Ba, R = C_{20} - C_{24}$                                 |
| ДФ-2                  | $[(RO)_2PSS]_2Ba, R = C_{16} - C_{20}$                                 |
| ДФ-12                 | $[(CH_3(CH_2)_3CHCH_2O)_2PSS]_2Ba$<br> <br>$C_2H_5$                    |
| ДФ-5                  | $[(RO)_2PSS]_2Zn, R = C_{20} - C_{24}$                                 |
| ДФ-8                  | $[(CH_3(CH_2)_5CHO)_2PSS]_2Zn$<br> <br>$CH_3$                          |
| ДФ-9                  | $[(CH_3(CH_2)_3CHCH_2O)_2PSS]_2Zn$<br> <br>$C_2H_5$                    |
| ДФ-10                 | $[CH_3(CH_2)_5CHO]_2PSSZnSSP [OCH_2CH(CH_3)_2]_2$<br> <br>$CH_3$       |
| ДФ-11                 | $[CH_3(CH_2)_3CHCH_2O]_2PSSZnSSP [OCH_2CH(CH_3)_2]_2$<br> <br>$C_2H_5$ |
| —                     | $[((CH_3)_2CHCH_2O)_2PSS]_2Zn$   |

Присадки ДФ-1, ДФ-2 и ДФ-12 представляют собою диалкилдитиофосфаты бария, остальные присадки — диалкилдитиофосфаты цинка.

Для получения присадок ДФ-1 и ДФ-5 использовались высокомолекулярные спирты, получаемые прямым окислением фракции парафина 330—390°; для получения присадки ДФ-2 спирты, получаемые окислением фракции парафина 270—330°. Молекулярный вес спиртов соответствовал  $C_{20}$  —  $C_{24}$  и  $C_{16}$  —  $C_{20}$ . Присадка ДФ-8 получалась на основе вторичного октилового спирта, *n*-октанола-2, а присадка ДФ-9 и ДФ-12 на основе первичного октилового спирта, 2-этилгексанола. Каждая из присадок ДФ-10 и ДФ-11 была получена из двух спиртов и содержала, таким образом, радикалы различного строения.

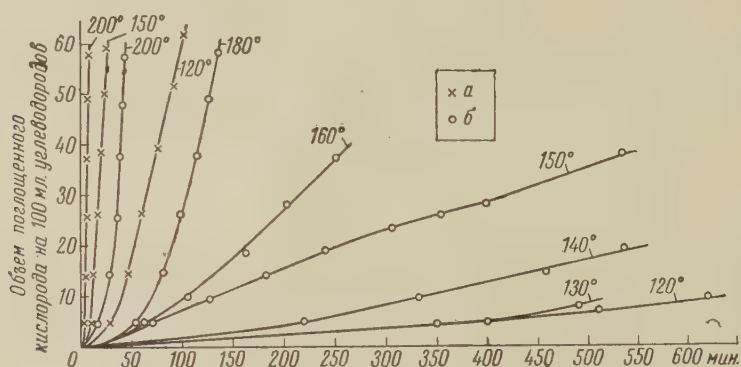


Рис. 1. Влияние присадки ДФ-1 на окисление парафино-нафтеных углеводородов. а — парафино-нафтеные углеводороды, б — парафино-нафтеные углеводороды + 1% ДФ

В большинстве опытов окислению подвергались парафино-нафтеные углеводороды, выделенные с помощью адсорбционной хроматографии из дистиллатного масла сернистой нефти. Окисление углеводородов определялось по поглощению кислорода углеводородами в замкнутой системе.

Все диалкилдитиофосфаты металлов в той или иной мере замедляют скорость окисления углеводородов и являются, таким образом, типичными антиокислителями. Однако их активность, как антиокислителей, не одинакова и зависит от строения углеводородных радикалов и природы металла. Наиболее активны диалкилдитиофосфаты бария, содержащие вторичные углеводородные радикалы.

На рис. 1 приведены результаты окисления парафино-нафтеных углеводородов при различных температурах в присутствии присадки ДФ-1 (высокомолекулярный диалкилдитиофосфат бария).

Антиокислители типа диалкилдитиофосфатов обладают наибольшей активностью при температурах до 150°. При переходе к более высоким температурам действие антиокислителей ослабевает, по-видимому, за счет их термического разложения. Оптимальные концентрации различных присадок в принятых условиях окисления составляли от 0,75 до 2,5%.

Масло, из которого были выделены нестабильные парафино-нафтеные углеводороды, содержит также моноциклические и бициклические ароматические углеводороды и сернистые соединения. Некоторые ароматические углеводороды и, в особенности, сернистые соединения масла являются естественными антиокислителями в отношении нестабильных углеводородов масла. Поэтому само масло обладает высокой стабильностью. Присутствующие в масле естественные ингибиторы парализуют действие синтетических антиокислителей типа диалкилдитиофосфатов металлов; последние в этих условиях не оказывают заметного влияния на процесс окисления самого масла.

Металлы и их окислы (Fe, Cu, CuO) служат катализаторами окисления углеводородов. Как было показано, масло, несмотря на присутствие в нем

естественных ингибиторов, в присутствии металлов становится малоста-  
бильным.

Каталитическое действие металлов может быть ослаблено или устранено применением диалкилдитиофосфатов металлов. Так, например, присадка ДФ-1 в присутствии металлов повышала стабильность масла. Диалкилдитиофосфаты, как поверхностно-активные вещества, по-видимому, адсорбируются на металлической поверхности, оказывая, таким образом, косвенное положительное влияние на стабильность масла при его окислении кислородом воздуха.

Институт нефтехимического синтеза  
Академии наук СССР

Поступило  
7 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> П. И. С а н и н, В. В. Ш е р, ДАН, 107, № 4, 551 (1956).    <sup>2</sup> П. И. С а н и н, В. В. Ш е р, Хим. и технол. топлив и масел, № 3, 38 (1957).

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, В. П. АЛАНЯ и В. А. СОПРАНО

# СИНТЕЗ $\alpha$ -ФУРИЛНИТРОЭТИЛЕНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СПОСОБНОСТИ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Вопросы полимеризации нитрованных мономеров гетероциклического ряда изучены крайне недостаточно. В связи с исследованием возможности получения высокомолекулярных соединений гетероциклического ряда, содержащих в полимерной цепи нитрогруппы, нами был получен  $\alpha$ -фурилнитроэтилен и испытана его способность к полимеризации.

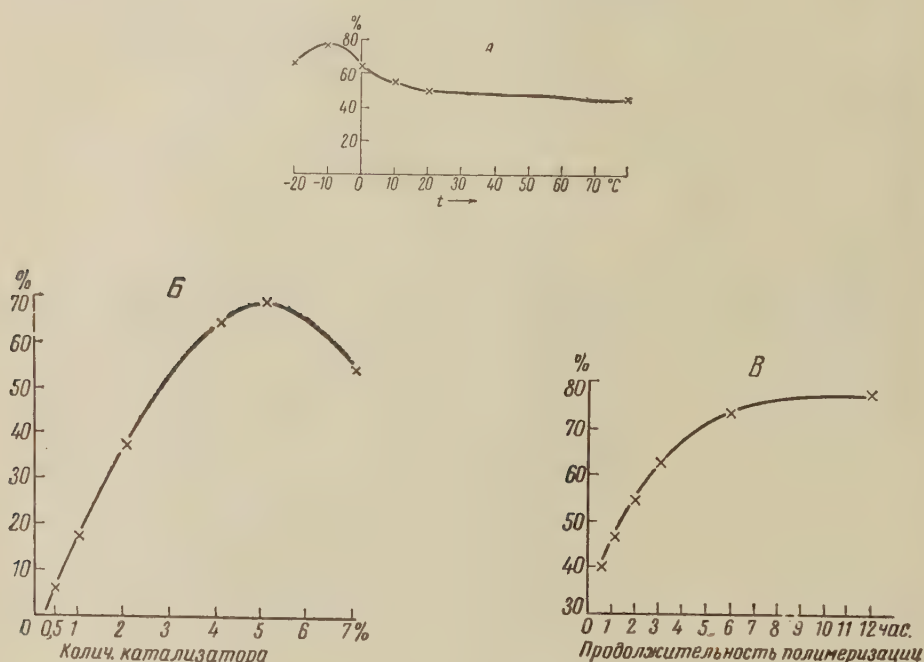
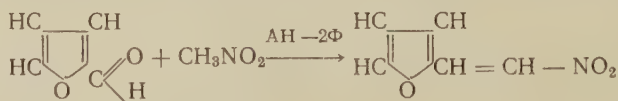


Рис. 1. Выход полимера  $\alpha$ -фурилнитроэтилена в присутствии катализатора метилата натрия в зависимости от температуры (А), количества катализатора при оптимальной температуре —  $10^\circ$  (Б) и продолжительности процесса полимеризации

Из имеющихся в литературе методов синтеза  $\alpha$ -фурилнитроэтилена заслуживают внимания: 1) конденсация фурфурола и нитрометана в присутствии щелочей (1); 2) конденсация фурфурола и нитрометана в присутствии метилата натрия (2); 3) синтез  $\alpha$ -фурилнитроэтилена при взаимодействии дикетонов с нитропарафинами (3).

Синтез  $\alpha$ -фурилнитроэтилена был проведен путем конденсации фурфурола и нитрометана в присутствии анионообменной смолы с выходом 38—46%.





Константы полученного продукта мало отличались от литературных данных. Для изучения реакции полимеризации  $\alpha$ -фурилнитроэтилена были выбраны три типа катализатора, проводящие процесс полимеризации по анионному, катионному и свободнорадикальному механизму.

Исследовалась возможность полимеризации  $\alpha$ -фурилнитроэтилена в присутствии эфирата фтористого бора, персульфата аммония и метилата натрия. В случае применения в качестве катализатора эфирата фтористого бора образования полимера не наблюдалось.

Проведение эмульсионной полимеризации  $\alpha$ -фурилнитроэтилена в присутствии персульфата аммония привело к образованию полимера с выходом 6—8%, представляющего собой аморфный порошок коричневого цвета. Очевидно, что катализаторы катионного и свободнорадикального типа практически не вызывают реакции полимеризации  $\alpha$ -фурилнитроэтилена.

Проведенные исследования полимеризации  $\alpha$ -фурилнитроэтилена в присутствии метилата натрия показали возможность глубокой полимеризации  $\alpha$ -фурилнитроэтилена в присутствии данного катализатора.

Нами был исследован выход полимера в зависимости от температуры, количества катализатора и продолжительности реакции (рис. 1). Реакция исследовалась в пределах температур от 20 до 80°, количество катализатора варьировалось от 0,5 до 7%, продолжительность от 30 мин. до 12 час.

Как видно из приведенных результатов полимеризации  $\alpha$ -фурилнитроэтилена в присутствии метилата натрия, наибольший выход полимера 74,5% получается при температуре —10°, продолжительности реакции 6—7 час. и применении 5% катализатора (по отношению к мономеру). Полученные полимеры являются термически стабильными, неплавкими и нерастворимыми в обычных растворителях.

На рис. 2 приводится термомеханическая кривая, снятая с полимера  $\alpha$ -фурилнитроэтилена при нагрузке в 100 г, полученная при полимеризации его в оптимальных условиях в присутствии катализатора метилата натрия.

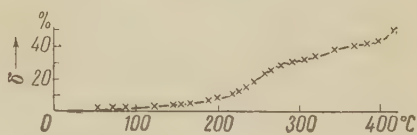


Рис. 2. Термомеханическая кривая полимера  $\alpha$ -фурилнитроэтилена при нагрузке в 100 г, полученного в присутствии катализатора метилата натрия

Поступило  
30 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> З. Н. Назарова, ЖОХ, № 3, 575 (1954); В. Peib, Ber., 18, 1362 (1885).  
<sup>2</sup> J. Huiele H. Landers, Leib. Ann., 363, 300 (1909). <sup>3</sup> В. В. Перекалин, А. С. Сопова, Усп. хим., 24, в. 5, 613 (1955).

Академик АН АзербССР Х. И. АМИРХАНОВ и А. М. КЕРИМОВ

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ $c_v$ ВОДЫ И ВОДЯНОГО ПАРА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И БОЛЬШИХ ДАВЛЕНИЯХ

Настоящая работа, являющаяся продолжением работы <sup>(1)</sup>, содержит новые данные по прямому определению теплоемкости  $c_v$  воды и водяного пара при высоких температурах (до 500°) и больших давлениях (до 800 атм.).

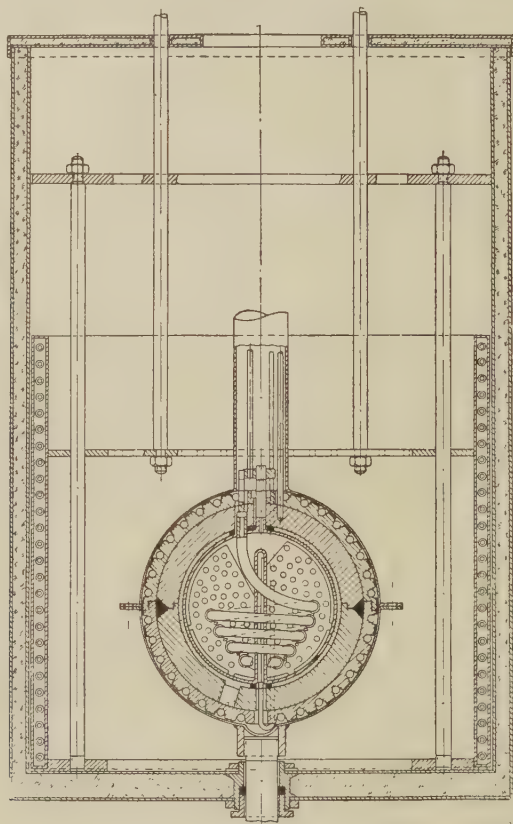


Рис. 1. Схема калориметра

Методика определения  $c_v$  применена прежняя, но в отличие от работы <sup>(1)</sup> все измерения производились при непрерывном и интенсивном размещении не только исследуемой жидкости в калориметре, но и термостатирующей жидкости.

Предусматривались специальные мероприятия по устранению отвода тепла по подводящим проводам к защитному капилляру. Несмотря на большие рабочие давления, достигающие 1000 атм., водяной эквивалент калориметра не превышал  $1/5$  среднего количества тепла, подводимого на одно измерение, что достигалось уменьшением толщины стенок калориметра до

5 мм, что вполне допустимо благодаря естественной передаче части давления на наружную оболочку (см. рис. 1). Все эти меры были предприняты с целью получения более достоверных данных. При этом наряду с совпадением ряда результатов в обеих работах получены также данные, показывающие расхождения между ними, главным образом в сторону занижения. Для контрольной изохоры  $v = 1,235 \text{ см}^3/\text{г}$  занижение достигало 5%, для изохор с большим удельным объемом это расхождение еще несколько больше.

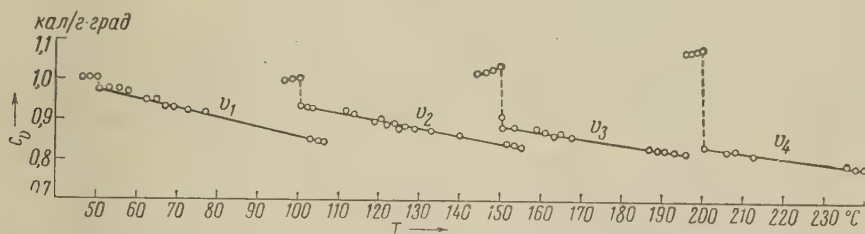


Рис. 2. Изменение теплоемкости  $c_v$  в двухфазной и однофазной областях для изохор:  $v_1 = 1,012 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $v_2 = 1,043 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $v_3 = 1,091 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $v_4 = 1,156 \text{ см}^3/\text{г}$

На рис. 2 приводятся данные по теплоемкости  $c_v$  для четырех изохор (изохоры удельных объемов  $v_1$  и  $v_2$  содержат данные по теплоемкости  $c_v$  в жидкой фазе от 1 до 800 атм.). Как видно из рис. 2, после перехода пограничной кривой из двухфазной области в однофазную для всех удельных объемов:  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$  и  $v_4$  теплоемкость  $c_v$  при повышении давления и температуры убывает. Скорость убывания теплоемкости по температуре для удельного объема  $v_1$  больше, чем для удельного объема  $v_2$ .

На рис. 3 изображены изменения теплоемкости  $c_v$  при переходе из двухфазной области в однофазную для изохор  $v_5$ ,  $v_6$  и  $v_7$ . И для этих изохор после перехода пограничной кривой при повышении температуры и давления теплоемкости  $c_v$  уменьшаются. Для всех 7 полученных изохор скорость убывания теплоемкости по температуре с увеличением удельного объема уменьшается.

На рис. 4 изображено изменение теплоемкости для описанных выше изохор и, кроме того, для изохор  $v_8$  ( $2,7 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и  $v_9$  ( $3,23 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Для последних двух изохор теплоемкость  $c_v$  при переходе из двухфазной области в однофазную изменяется плавно, но резко. Это доказывает существование критической области, так как в отличие от переходов до критической области, где теплоемкости после перехода и до перехода дают отдельные почти прямые линии (рис. 2 и 3), в критической области кривые теплоемкости  $c_v$  при переходе из двухфазной области в однофазную имеют характерное закругление вблизи критического равновесия, которая в критической изохоре и в изохорах вблизи нее имеет характер сплошной плавной кривой (рис. 4,  $v_8$  и  $v_9$ ). Эта особенность настолько характерна, что все меры предосторожности, предпринятые для устранения этого эффекта как тривиального, не привели к положительным результатам, и он постоянно сопутствовал всем измерениям в этом районе, объективно доказывая существование области критического состояния вещества. Ход участка кривых зависимости тем-

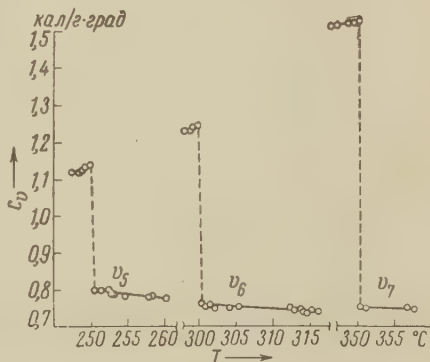


Рис. 3. Изменение теплоемкости  $c_v$  в двухфазной и однофазной областях для изохор:  $v_5 = 1,251 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $v_6 = 1,404 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $v_7 = 1,741 \text{ см}^3/\text{г}$

лоемкости  $c_v$  от температуры, по всей вероятности, является следствием остаточной микрогетерогенности системы, которая имеет тенденцию к быстрому уменьшению с повышением температуры, и поглощает при этом некоторую добавочную энергию на дальнейшее дробление микроскопических капель. Вследствие этого, система будет обладать некоторой добавочной теплоемкостью до тех пор, пока этот процесс не будет завершен до конца, т. е. до образования полностью гомогенной фазы.

Критический удельный объем  $v_{кр} = v_9 = 3,23 \text{ см}^3/\text{г}$  был определен нами ранее <sup>(1)</sup>, исходя из теории В. К. Семенченко <sup>(2)</sup>.

Критическая температура в настоящей работе определялась графически. На кривой зависимости  $c_v$  от температуры по критической изохоре имеется участок почти вертикального спада теплоемкости и участок прямолинейной зависимости теплоемкости  $c_v$  от температуры после перехода в гомогенную фазу, между которыми кривая закруглена. Линейные продолжения этих участков пересекаются в точке, температура которой принимается нами за критическую и равна  $T_{кр} = 374,34^\circ$ .

Из нижней кривой рис. 4 видно, что теплоемкость по пограничной кривой со стороны жидкости при увеличении удельного объема от  $v_1$  до  $v_7$ , для которых температуры перехода составляют  $T_1 = 50^\circ$  и  $T_7 = 350^\circ$ ,

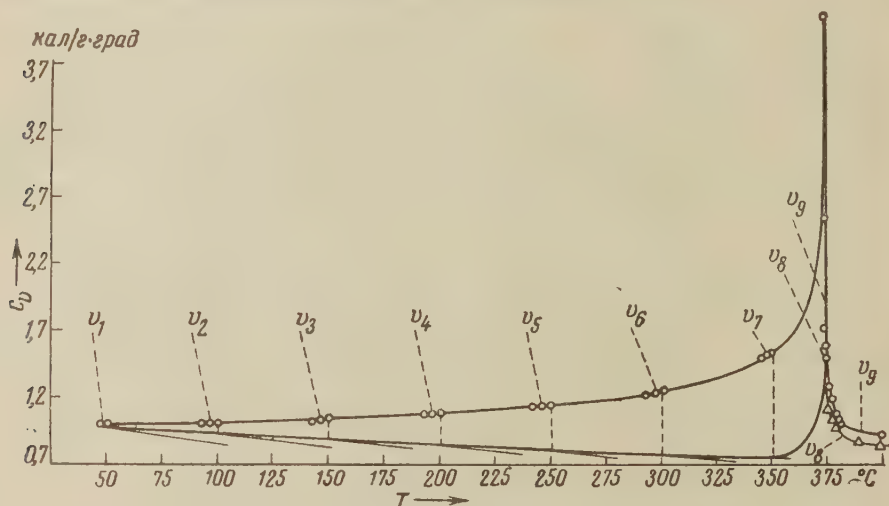


Рис. 4. Изменение теплоемкости  $c_v$  по левой пограничной кривой со стороны двухфазной и однофазной областей.  $v_1 - v_7$  — те же, что на рис. 2 и 3.  $v_8 = 2,7 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $v_9 = 3,23 \text{ см}^3/\text{г}$

уменьшается от 0,975 до 0,752 кал/г·град. После минимума при  $350^\circ$  при дальнейшем увеличении удельного объема и температуры перехода вплоть до критической точки теплоемкость  $c_v$  со стороны жидкости по пограничной кривой резко возрастает, достигая максимума в критической точке:  $c_v = 1,69 \text{ кал/г·град}$ .

Таблица 1

| T, °C | Двухфазная область  |                      |                   | Однофазная область  |                      |                   |
|-------|---------------------|----------------------|-------------------|---------------------|----------------------|-------------------|
|       | $c_v$ , ккал/г·град |                      | расхождение,<br>% | $c_v$ , ккал/г·град |                      | расхождение,<br>% |
|       | эксп.               | расч. <sup>(*)</sup> |                   | эксп.               | расч. <sup>(*)</sup> |                   |
| 50    | 1,000               | 0,9986               | 0,15              | 0,975               | 0,963                | 1,24              |
| 100   | 1,008               | 1,0065               | 0,15              | 0,930               | 0,900                | 3,3               |
| 150   | 1,036               | 1,0268               | 0,8               | 0,885               | 0,840                | 5,3               |
| 200   | 1,079               | 1,0628               | 0,58              | 0,837               | 0,782                | 5,8               |
| 250   | 1,132               | 1,1223               | 0,8               | 0,800               | 0,755                | 5,9               |
| 300   | 1,240               | 1,2393               | 0,72              | 0,760               | 0,721                | 5,4               |
| 340   | 1,467               | 1,418                | 3,4               | 0,754               | 0,701                | 7,7               |



Из верхней кривой рис. 4, представляющей изменение теплоемкости двухфазной области и примыкающей к пограничной кривой, видно, что теплоемкость в двухфазной области при увеличении удельного объема и температуры перехода вплоть до критической точки возрастает, причем скорость возрастания сильно увеличивается при температуре выше  $350^{\circ}$ .

Сравнение экспериментальных значений теплоемкости  $c_p$  с расчетными <sup>(3)</sup> в двухфазной и однофазной областях, примыкающих к пограничной кривой, приводится в табл. 1. Из этой таблицы видно, что в двухфазной области в области температуры перехода  $300^{\circ}$  расхождение экспериментальных данных с расчетными не превышает 0,8%, а при температуре перехода  $340^{\circ}$  оно достигает 3,4%. В однофазной области, примыкающей к левой пограничной кривой, при температуре перехода  $50^{\circ}$  расхождение экспериментальных данных с расчетными составляет 1,24% и при увеличении температуры оно возрастает до 7,7% для температуры перехода  $340^{\circ}$ .

Из сравнения полученных нами результатов с расчетными можно заключить, что в двухфазной области выше  $300^{\circ}$  расчет  $c_p$  по калорическим и термическим величинам и по значениям их производных приводит к заметной ошибке, а в однофазной области, примыкающей к пограничной кривой, определение  $c_p$  расчетным путем вообще недопустимо.

Дагестанский филиал  
Академии наук СССР

Поступило  
21 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Х. И. Амирханов, А. М. Керимов, ДАН, 113, № 2 (1957); Теплоэнергетика, 9 (1957). <sup>2</sup> В. К. Семенченко, ЖФХ, 26, 1337 (1952); 21, 1461 (1947). <sup>3</sup> В. В. Бычев, Инж.-физ. журн., 3, № 7 (1960).

Х. Л. АРВАН, Г. А. КОРСУНОВСКИЙ и С. Ю. ЛЕБЕДЕВ  
**ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЕ И ДЕМЕТИЛИРОВАНИЕ  
 ТИАЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ЗОЛЕ КРЕМНЕЗЕМА**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 3 II 1961)

В нашей лаборатории были поставлены ранее опыты по выяснению восстанавливающей способности воды, связанной поверхностью геля кремневой кислоты — микропористого стекла, по отношению к метиленовому голубому (1). В вакууме наблюдалось фотовыцветание адсорбированного красителя и обратное появление окраски при впуске кислорода. Этот результат был интерпретирован как фотовосстановление красителя молекулами воды или поверхностными гидроксильными (силанольными) группами, наличие и свойства которых были ранее выяснены в лаборатории по инфракрасным спектрам поглощения (2).

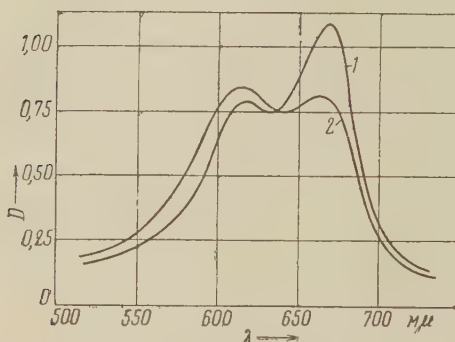


Рис. 1. Влияние золя на димеризацию красителей. 1 — спектр поглощения водного раствора метиленового голубого ( $5 \cdot 10^{-5}$  м/л), 2 — то же в присутствии золя (1,8 г/л)

Данная работа повторяет эти опыты в иных условиях с целью получения более достоверных данных о процессе фотовосстановления. В наших исследованиях метиленовый голубой и другие тиазиновые красители адсорбировались на слабо рассеивающих водных золях кремневой кислоты, что позволило получать спектры поглощения адсорбата не только в видимой, но и в ультрафиолетовой области.

Золи готовились двумя способами: 1) гидролизом тетраэтилового эфира кремневой кислоты и 2) реакцией силиката натрия с соляной кислотой с последующим электродиализом раствора (3). Для определения концентрации кремнезема в растворе золя, производилось упаривание известного объема раствора, прокаливание при  $500^\circ\text{C}$  и взвешивание сухого остатка. Нами применялись растворы с концентрацией от 8 до 0,5 г/л. Реакция растворов во всех случаях была нейтральной.

Раствор золя смешивался в определенном соотношении с водным раствором тиазинового красителя известной концентрации. Совпадение положения максимумов как мономерного (665 мμ), так и димерного ( $\sim 610$  мμ) в спектре поглощения красителя, адсорбированного на золе, с положением максимумов в спектре водного раствора красителя указывает на отсутствие сильных возмущений в молекуле последнего при адсорбции. Димеризация метиленового голубого значительно увеличивается при введении золя, что видно из рис. 1 (увеличение максимума, соответствующего поглощению димеров, при относительном уменьшении максимума мономеров).

Коагуляция золя, наступающая вследствие охлаждения раствора или его старения, усиливает агрегацию красителя. Спектры поглощения водных

растворов азур I и тионина при введении золя изменяются значительно слабее.

Для проведения фотохимической реакции применялась плоскостенная вакуируемая кювета из увиолевого стекла. Предварительно, для откачки воздуха, окрашенный раствор золя заливался в шарообразный боковой

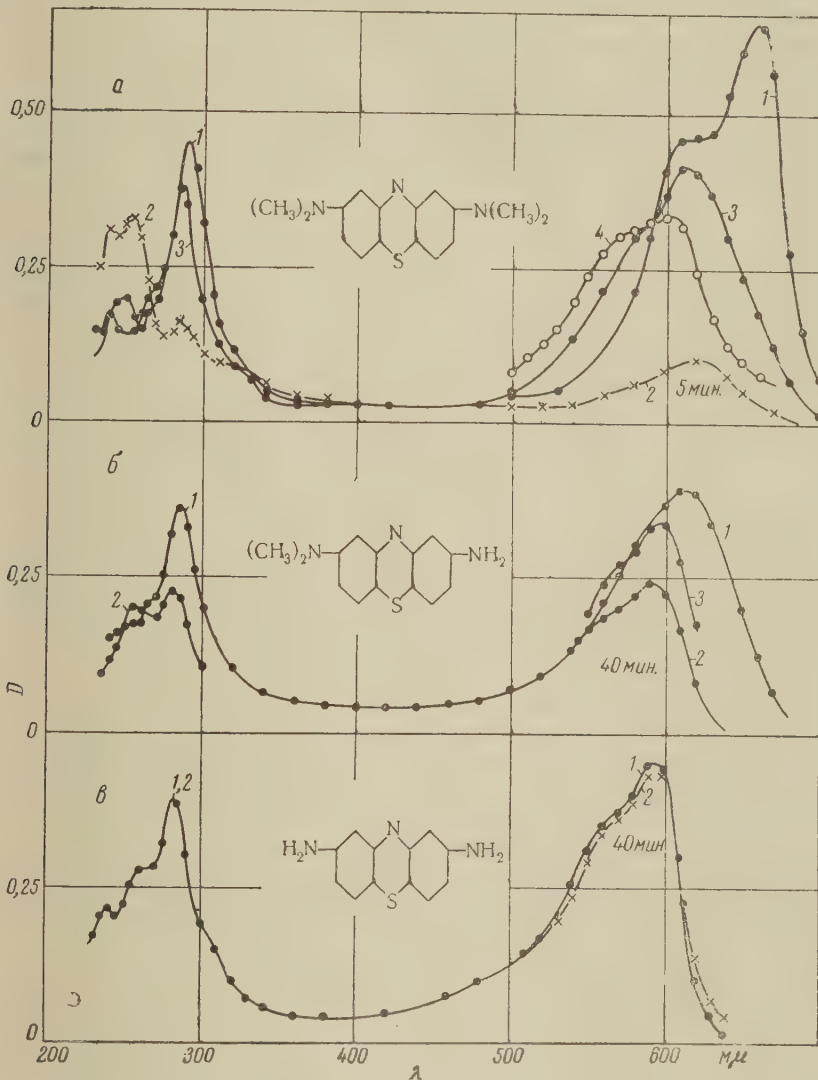


Рис. 2. Влияние освещения на спектры поглощения водных растворов красителей в присутствии золя. а — метиленовый голубой, б — азур I и в — тионин. Кривые 1, 2, 3 соответствуют спектрам поглощения, снятым, соответственно, до освещения, после освещения и через час после пуска воздуха в кювету. Кривая 4 — спектр поглощения метиленового голубого после четырех циклов освещения в вакууме и пуска воздуха в темноте

отросток. Откачка производилась без замораживания, так как золь при охлаждении коагулирует. Было установлено, что скорость фотовыцветания мало изменялась при переходе от откачки диффузионным насосом к откачке водоструйным. Освобожденный от воздуха раствор переливался в вакууме в кювету, в которой измерялись спектры поглощения. Для измерений в видимой области использовался спектрофотометр СФ-4 и регистрирующий спектрофотометр СФ-2М, в ультрафиолетовой — спектрофотометр СФ-4. Освещение производилось фокусированным светом кинолампы 500 вт через водяной фильтр и светофильтры, исключавшие длины волн

короче 600 мμ (для метиленового голубого и азура I) и 550 мμ (для тионина). Энергия, поглощаемая раствором при расположении кюветы в фокусе лампы, составляла 0,36 вт для метиленового голубого и 0,21 вт для тионина при обычно применяемой концентрации красителей  $5 \cdot 10^{-5}$  м/л.

На рис. 2 показаны изменения спектров поглощения растворов метиленового голубого, азура I и тионина в присутствии золя после освещения. Уже пятиминутное освещение раствора метиленового голубого вызывает значительное ослабление полос поглощения красителя как в видимой, так и в ультрафиолетовой области. Процесс выцветания сопровождается появлением полосы поглощения с максимумом 255 мμ, соответствующей лейкосоединению метиленового голубого, что подтверждает именно фотовосстановление красителя (4). После пуска воздуха в кювету с обесцвеченным раствором окраска регенерирует, но полоса поглощения оказывается смещенной в сторону коротких длин волн, как в опытах с микропористым стеклом (1). Новое положение максимума совпадает с максимумом поглощения красителя азура I, приведенного на рис. 2 б. Раствор азура в присутствии золя значительно менее светочувствителен, чем раствор метиленового голубого, и только через 30—40 мин. освещения становятся заметными изменения в спектре. При этом наблюдается неполное выцветание со сдвигом максимума в коротковолновую сторону и появлением полосы поглощения лейкосоединения в ультрафиолете. Продукт регенерации после пуска воздуха имеет спектр, совпадающий со спектром поглощения тионина (рис. 2в). Раствор тионина в присутствии золя нечувствителен к освещению. Наблюдаемое небольшое выцветание в результате многочасового освещения необратимо и не сопровождается сдвигом полосы.

При многократном повторении освещения растворов метиленового голубого с золем в вакууме до полного выцветания и напускании воздуха до регенерации, наблюдается дальнейший сдвиг полосы с уменьшением оптической плотности в максимуме. Конечный продукт такой обработки имеет спектр поглощения, расположенный между спектром азура I и тионином (рис. 2а, кривая 4).

Добавление небольшого количества кислоты в раствор золя с красителем не изменяет спектр последнего, но сильно понижает его чувствительность к свету. Уже при pH 5 для полного выцветания требуется приблизительно 1,5—2 часа, вместо 10—15 мин. для нейтрального раствора. При меньших pH раствор практически нечувствителен к освещению.

Образующаяся в результате фотовосстановления в присутствии золя лейкоформа метиленового голубого обладает таким же восстановительным действием по отношению к неорганическим окислителям (например, ионам  $\text{Fe}^{3+}$ ), как и лейкоформа, полученная в гомогенных условиях (5). При добавлении в вакууме к обесцвеченному освещением раствору с золем нескольких капель водного раствора хлорного железа с *о*-фенантролином наблюдается появление фиолетового окрашивания, вследствие регенерации метиленового голубого, с одновременным появлением красной окраски иона  $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$ . Так же как и в случае окисления лейкоформы хлором, максимум красителя после восстановления окраски сдвигается в коротковолновую сторону.

Следует заметить, что реакция восстановления ионов  $\text{Fe}^{3+}$  лейкоформой красителя целиком проходит на поверхности золя, а не в объеме. Подобная реакция, проведенная на порошкообразном силикагеле, показала, что количество ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , находящихся в растворе (после отделения порошка центрифугированием), пренебрежимо мало по сравнению с адсорбированным на поверхности силикагеля.

Случайное совпадение максимума поглощения фотопродукта метиленового голубого с димерным максимумом последнего было в предыдущей работе (1) приписано процессу димеризации красителя, происходящей под влиянием нагревания адсорбата светом. Однако повышение температуры, наоборот, должно препятствовать димеризации красителя (6,7). В наших



словиях нагрев раствора с регенерированным метиленовым голубым на оле до  $70^{\circ}$  не вызывал никакого изменения спектра поглощения. Наблюдаемое при регенерации изменение спектра совершенно необратимо и не может, следовательно, приписываться димеризации красителя.

Это подтверждается также и приведенными спектрами. Кривая 2 на ис. 2 а имеет хорошо выраженный перегиб на коротковолновом спаде, то характерно для спектров поглощения мономеров красителей. Кроме того, спектры поглощения димеров как метиленового голубого, так и других красителей имеют более или менее выраженный побочный максимум на длинноволновом спаде (<sup>7</sup>,<sup>8</sup>). Обращает также на себя внимание сдвиг ультрафиолетовой полосы поглощения регенерированного красителя по отношению к исходному. В случае димеризации никакого сдвига полосы поглощения метиленового голубого в ультрафиолетовой области не происходит (<sup>9</sup>).

Таким образом, в результате окисления лейкоформы тиазиновых красителей, адсорбированных на водных зольях и микропористом стекле, происходит образование нового красителя, а не димеризация исходного. Совпадение спектров поглощения фотопродукта метиленового голубого со спектром азура I и, соответственно, спектра поглощения фотопродукта азура I со спектром тионина позволяет предположить, что имеет место процесс деметилирования тиазиновых красителей одновременно с образованием лейкоформы. Действительно, азор I и тионин отличаются от метиленового голубого лишь последовательным замещением одной и двух групп  $N(CH_3)_2$  на  $NH_2$ .

Аналогичное явление наблюдали ранее Уотерспун и Остер (<sup>10</sup>) у тех же тиазиновых красителей, адсорбированных на полиакриловой и метакриловой кислотах, правда без образования лейкоформы. В нашем случае образование лейкоформы тесно связано с процессом деметилирования. Можно предположить образование адсорбционной связи красителя с поверхностными группами ОН кремнезема, осуществляемое как по центральному атому азота, так и по азоту ауксохромных групп  $N(CH_3)_2$ . Очевидно, что фотовосстановление молекулы красителя метиленового голубого и азура за счет атомов водорода групп ОН кремнезема должно сопровождаться замещением метильных групп красителя на атомы водорода и вызывать метилирование поверхностных групп — процесс, хорошо изученный для твердого силикагеля в иных условиях (<sup>11</sup>). Молекула тионина, не обладающая метильными группами, будучи не в состоянии осуществить подобный обмен, не образует лейкоформы.

Идущая до конца реакция фотовосстановления метиленового голубого и азура дает основание предполагать, что в наших условиях все молекулы красителя находятся в адсорбированном состоянии. Наблюдаемое нами подавление реакции фотовосстановления кислотой, возможно, обусловлено нарушением этого адсорбционного взаимодействия.

Авторы выражают глубокую благодарность акад. А. Н. Теренину, по предложению и под руководством которого выполнялась эта работа.

Поступило  
25 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Карякин, ЖФХ, 30, 986 (1956). <sup>2</sup> В. А. Никитин, А. Н. Сидоров, А. В. Карякин, ЖФХ, 30, 117 (1956). <sup>3</sup> Г. Брауер, Руководство по препаративной неорганической химии, ИЛ, 1957, стр. 335. <sup>4</sup> G. Holst, Zur Photochemie der reversiblen Redoxprozesse, 1938. <sup>5</sup> G. Oster, G. Oster, J. Am. Chem. Soc., 81, 5543 (1959). <sup>6</sup> В. Л. Левшин, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 397 (1956). <sup>7</sup> Т. П. Кравец, Х. Л. Пескина, З. В. Жидкова, Изв. АН СССР, сер. физ., 14, 493 (1950). <sup>8</sup> Th. Forster, E. Köpfig, Zs. Elektrochem., 61, 344 (1957). <sup>9</sup> Х. Л. Арван, Сборн. Некоторые вопросы синтеза и применения красителей, Л., 1956. <sup>10</sup> N. Wotherpoon, G. Oster, J. Am. Chem. Soc., 79, 3992 (1957). <sup>11</sup> А. Н. Сидоров, ЖФХ, 30, 995 (1956).

В. А. ЛАРИН и Н. А. БАХ

## ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ РАДИКАЛЬНЫМИ ПРОДУКТАМИ РАДИОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 III 1961)

Осуществление реакций окисления под действием ионизирующих излучений без участия молекулярного кислорода за счет продуктов радиолитического окисления органического растворителя было установлено нами для растворов лейкооснований некоторых трифенилметановых красителей в кетонах (1). Это исследование было затем распространено на другие органические растворители, причем в качестве индикатора окислительно-восстановительных процессов была использована обратимая редокс-пара метиленовый голубой (МГ) — лейкооснование (ЛМГ), радиационное поведение которой неоднократно исследовалось в водных растворах (2-4). В настоящем сообщении приводятся результаты, показывающие, что в зависимости от природы органического растворителя при облучении может происходить как окисление ЛМГ, так и восстановление МГ.

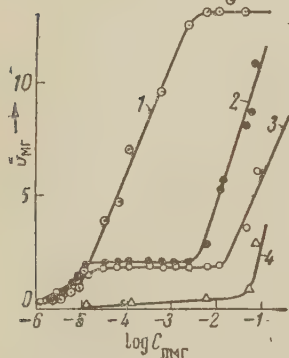


Рис. 1. Зависимость выхода радиационного окисления ЛМГ в МГ от концентрации: 1 — ацетон, 2 — нитрометан, 3 — метанол, 4 — этанол

Было исследовано действие излучения на растворы ЛМГ и МГ от  $10^{-6}$  М до  $10^{-1}$  М в ацетоне, нитрометане, метаноле, этаноле, *n*-пропаноле, *n*-бутаноле, формамиде, пиридине, *N*-метилформамиде и *N,N*-диметилформамиде. Все растворители подвергались тщательной очистке; МГ несколько раз перекристаллизовался из воды и этилового спирта. Бесцветные растворы ЛМГ готовились восстановлением МГ водородом в присутствии *Pd*-черны непосредственно в исследуемом растворителе, с последующим вытеснением водорода азотом и отделением раствора ЛМГ от катализатора без соприкосновения с воздухом. Во всех изученных растворителях происходит в этих условиях обратимое восстановление МГ до ЛМГ. Запаянные в атмосфере азота растворы подвергались действию рентгеновского и гамма излучения при мощности дозы от  $2,8 \cdot 10^{12}$  до  $5 \cdot 10^{15}$  эв/см<sup>3</sup> в 1 сек. и спектрофотометрировались в той же ампуле. Подробности методики излагаются в другом месте.

**О к и с л е н и е ЛМГ.** При облучении бесцветные растворы ЛМГ в ацетоне, нитрометане и метаноле окрашиваются. Сравнение спектра поглощения продукта радиационной реакции и спектра МГ в соответствующем растворителе показывает, что под действием излучения происходит окисление ЛМГ в МГ. Наблюдающийся во всех исследованных случаях линейный рост концентрации МГ с дозой в области до 5000—7000 рад позволяет вычислять радиационный выход реакций.

На рис. 1 представлена зависимость радиационного выхода окисления ЛМГ до МГ от концентрации ЛМГ для четырех растворителей. В нитрометане и метаноле наблюдается вначале рост выхода с концентрацией, затем область независимости выхода от концентрации между  $\sim 10^{-5}$  М

$\sim 10^{-2} M$ , и, наконец, новый рост выхода; в случае ацетона выход значительно выше и достигает постоянства лишь при  $C \sim 10^{-2} M$ . В приведенном для сравнения этаноле окисление практически отсутствует при концентрациях ниже  $\sim 10^{-1} M$ .

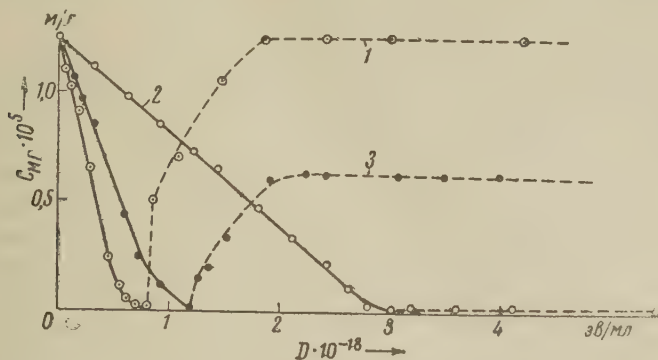


Рис. 2. Обратимость радиационного обесцвечивания МГ. 1 — формамид, 2 — N-метилформамид, 3 — N,N-диметилформамид. Сплошные линии — облучение в атмосфере азота, пунктирные — выдерживание без облучения после выпуска воздуха (горизонтальный масштаб 0,5 см = 10 мин.)

Восстановление МГ. Насыщенные азотом растворы МГ в органических растворителях всегда с большим или меньшим выходом обесцвечиваются при облучении, но не во всех случаях обесцвечивание определяется только восстановлением МГ до ЛМГ. Критерием последнего является полное возрождение исходной интенсивности окрашивания при впуске кислорода в раствор.

Представленные на рис. 2 кривые, соответствующие облучению в атмосфере азота и выдерживанию без облучения после выпуска кислорода, иллюстрируют три возможных случая: полностью обратимое восстановление до ЛМГ в формамиде, частичное восстановление до ЛМГ и частичное необратимое обесцвечивание в N-метилформамиде и полностью необратимое обесцвечивание в N,N-диметилформамиде. Начальные участки кривых линейны, и их наклон, соответствующий радиационному выходу реакции, зависит от исходной концентрации красителя. На рис. 3 представлен выход обратимого восстановления в функции от концентрации МГ в ряде растворителей. Характер зависимости аналогичен наблюдаемому при реакциях окисления ЛМГ до МГ, но кривые обрываются раньше, так как в более концентрированных растворах возможность измерений ограничивается высокой оптической плотностью.

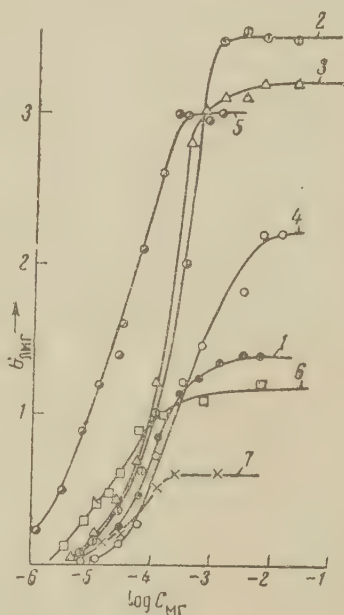


Рис. 3. Зависимость выхода радиационного восстановления МГ в ЛМГ. 1 — метанол, 2 — этанол, 3 — n-пропанол, 4 — бутанол, 5 — формамид, 6 — N-метилформамид, 7 — пиридин

Рис. 1 и 3 демонстрируют влияние функциональных групп в молекулах органических растворителей на рассматриваемые реакции: в нитрометане происходит только окисление ЛМГ, в метаноле в равной мере окисление ЛМГ и восстановление МГ, а в алифатических нормальных спиртах, начи-



ная с этанола, в формамиде и в пиридине только обратимое восстановление МГ в ЛМГ. До концентраций  $\sim 10^{-2}$  М прямым действием излучения на растворенное вещество можно пренебречь и все процессы определяются взаимодействием акцептора с продуктами радиолита растворителя.

В исследованных органических жидкостях образуются при действии излучения различные молекулярные продукты. Специальными опытами было установлено, что, хотя в ряде случаев эти продукты являются для акцептора окислителями или восстановителями ( $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и др.), их роль за время облучения в наших опытах исчезающе мала и наблюдаемые процессы происходят только за счет короткоживущих продуктов радиолита.

Общий ход зависимости выхода от концентрации акцептора, представленный на рис. 1 и 3 кривыми с характерной площадкой в области концентраций  $\sim 10^{-4}$ — $10^{-2}$  М, хорошо известен в радиационной химии водных растворов, где он интерпретируется на основе конкуренции различных реакций продуктов радиолита воды между собой и с акцепторами. Площадка соответствует полному захвату акцептором доступных для данной реакции радикалов, а дальнейший рост выхода — появлению нового процесса. Напрашивается предположение, что и в органических растворителях реакции окисления и восстановления осуществляются в разбавленных растворах первичными радикальными продуктами радиолита растворителя, причем направленность и эффективность процессов зависит от природы радикалов и от их выхода.

Использованная редокс-пара МГ — ЛМГ отвечает двухступенчатому переходу. В радиационных превращениях участие первичных радикалов в последовательных стадиях многоступенчатого перехода маловероятно. Можно поэтому считать, что в рассматриваемой системе первичные радикалы обеспечивают только одноступенчатый переход от ЛМГ или МГ до промежуточного семихинона, а конечные продукты образуются в результате диспропорционирования по схеме  $A \xrightarrow{\text{излуч.}} \dot{R}, \dot{R} + (L \text{ или } M) \rightarrow \dot{S} \text{ и } 2\dot{S} \rightarrow M + L$ , где А — растворитель,  $\dot{S}$  — семихинон, М — краситель и L — лейкоформа, как это имеет место в нерадиационных реакциях окисления и восстановления такого типа <sup>(5)</sup>.

Выходы первичных радикалов, проявляющих окислительные и восстановительные свойства по отношению к использованной паре, можно оценить из выходов образования МГ и ЛМГ в области независимости от концентрации акцептора. Ниже приведены соответствующие значения, полученные при радиолитическом исследовании растворителей.

Таблица 1

| Растворитель | $G(\dot{R}_{\text{ox}})$ | $G(\dot{R}_{\text{red}})$ | Растворитель    | $G(\dot{R}_{\text{ox}})$ | $G(\dot{R}_{\text{red}})$ |
|--------------|--------------------------|---------------------------|-----------------|--------------------------|---------------------------|
| Нитрометан   | $4,0 \pm 0,3$            | 0                         | n-Бутанол       | 0                        | $4,4 \pm 0,2$             |
| Метанол      | $3,6 \pm 0,2$            | $2,8 \pm 0,2$             | Формамид        | 0                        | $6,0 \pm 0,4$             |
| Этанол       | 0                        | $7,0 \pm 0,2$             | N-метилформамид | 0                        | $4,8 \pm 0,2$             |
| n-Пропанол   | 0                        | $6,4 \pm 0,4$             | Пиридин         | 0                        | $1,2 \pm 0,2$             |

В табл. 1 не включены результаты, полученные с ацетоном. Очень высокие значения предельного выхода МГ ( $G \sim 13$ ) и концентрации, при которой он достигается ( $C \sim 10^{-2}$  М), делают маловероятным чисто радикальный механизм окисления. Возможно, что реакция частично обусловлена возбужденными молекулами ацетона. Этот вопрос требует дальнейшего исследования. Во всех других случаях выходы остаются в пределах, ожидаемых для радикалов ионизационного происхождения.

Радикалы, образующиеся при радиолитическом разложении данного растворителя, могут выполнять различные функции по отношению к различным акцепторам.



Так, например, в случае метанола мы получили для радикалов, восстанавливающих МГ и окисляющих ЛМГ, соответственно  $G(\dot{R}_{\text{red}}) = 2,8$  и  $G(\dot{R}_{\text{ox}}) = 3,6$ . В то же время выход восстановления  $\text{Fe}^{II}$  при радиолизе его нейтральных метанольных растворов равен, по данным Адамса и Баксендейла <sup>(6)</sup>,  $G(\text{Fe}^{II}) = G(\dot{R}_{\text{red}}) = 6,1$ , т. е. близок к сумме выходов радикалов восстановителей и радикалов окислителей по отношению к системе МГ — ЛМГ. Очевидно, одни и те же органические радикалы, согласно указанным авторам, в основном  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$  и  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ , способны восстанавливать  $\text{Fe}^{II}$  и окислять ЛМГ. Изучение реакций, в которые вступают с различными акцепторами свободные радикалы, возникающие при радиолизе органических соединений, является таким образом источником сведений об их тенденции к присоединению или отдаче электронов в разных условиях. Для получения таких характеристик необходимо идентифицировать действующие в каждом конкретном случае радикалы, что может быть достигнуто путем сочетания выводов, сделанных на основании кинетических исследований, с данными, полученными методом электронного парамагнитного резонанса.

Институт электрохимии  
Академии наук СССР

Поступило  
10 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. А. Бах, Г. Г. Бабичева, В. А. Ларин, ДАН, **134**, 1079 (1960). <sup>2</sup> А. И. Чернова, В. Д. Орехов, М. А. Проскурнин, ЖФХ, **30**, 1343 (1956). <sup>3</sup> E. Hayon, G. Scholes, J. Weiss, J. Chem. Soc., **1957**, 301. <sup>4</sup> M. J. Day, G. Stein, Radiation Res., **6**, 666 (1957). <sup>5</sup> L. Michaelis, Ann. N. Y. Acad. Sci., **40** (2), 399 (1940). <sup>6</sup> G. E. Adams, J. H. Baxendale, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4215 (1958).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. А. ПРОСКУРНИН, В. А. ШАРПАТЫЙ, В. И. СМИРНОВА,  
Н. М. ПОМЕРАНЦЕВ, Г. Н. КУЗЬМИНЦЕВА и Т. А. СИМОНОВА

ПРЕВРАЩЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОМПОНЕНТЫ РАДИОЛИЗА  
В СИСТЕМЕ НИТРАТ — ВОДА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 25 III 1961)

Для выяснения роли радикалов  $\text{OH}$  в процессе радиолитического восстановления иона нитрата в щелочных растворах исследовалась кинетика накопления  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{O}_2$ , которые, как можно представить, образуются по реакциям димеризации и диспропорционирования свободного гидроксила <sup>(1)</sup>, окислительной компоненты радиолиза воды.

Облучению подвергались растворы, приготовленные из реактивов марки х. ч. и дважды перегнанной воды; нитрат натрия предварительно дважды перекристаллизовывался. В качестве источника излучения употреблялись препараты радиоактивного  $\text{Co}^{60}$  с мощностью дозы в облучаемом объеме 20–750 рад/сек.

Анализ продуктов радиолиза (нитрит-ион,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ ) проводился по известным методам <sup>(2–4)</sup>, причем нитрит-ион определялся с точностью до 2%, перекись водорода — 10%; точность определения газообразных продуктов радиолиза составляла  $\pm 3\%$ .

Основные результаты исследования кинетики накопления  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{O}_2$

в растворах сведены в табл. 1. В табл. 1 представлены результаты опытов, в которых проводилось облучение одномолярных щелочных растворов нитрата натрия (1 M NaOH), причем анализ газообразных продуктов проводился как в щелочных, так и в подкисленных растворах, а анализ на перекись водорода — только после того, как раствор доводился до  $\text{pH} \sim 5$ .

Подкисление растворов до требуемых значений  $\text{pH}$  проводилось или непосредственно в момент прекращения облучения, или через некоторое время после прекращения облучения. Время отбора проб для анализа на нитрит-ион и перекись водорода после подкисления также варьировалось. Было обнаружено, что при облучении сильно щелочных (1 M NaOH) растворов нитрата натрия перекись водорода, анализируемая непосредственно после прекращения облучения и подкисления раствора до  $\text{pH}$  около 5, выделяется с выходом  $\sim 2,2$ ; в то же время в самих щелочных растворах  $\text{H}_2\text{O}_2$  не обнаруживается. Сумма выходов превращения восстановительной (радикалы  $\text{H}$ ) компоненты радиолиза для щелочного раствора (1 M NaOH) равна 9,2 экв/100 эв, а окислительной, как видно из табл. 1, значительно ниже. С увеличением содержания нитрат-иона в растворе в 2–5 раз при тех же условиях облучения и анализа баланс по  $G_{\text{OH}}$  и  $G_{\text{H}}$  расходится приблизи-

Таблица 1

| G                          | pH  |      |     |     |     |     |     |
|----------------------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|
|                            | ~14 | 11,4 | 8   | 5   | 3   | 2,7 | 2,1 |
| $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ | —   | 0,3  | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| $G_{\text{O}_2}$           | 0,8 | 0,6  | 0,8 | 0,7 | 1,2 | 1,2 | 0,8 |
| $G_{\text{OH}^*}$          | 0   | 3,9  | 3,5 | 3,7 | 4,1 | 3,8 | 5,3 |
| $\Sigma G_{\text{OH}}$     | 3,2 | 6,9  | 6,9 | 6,7 | 9,1 | 8,8 | 8,7 |

\*  $\text{OH}$  на окисление нитрита.

тельно на 50%. В подкисленных после облучения растворах (до значений  $\text{pH } 11,4 \div 2$ ) нитрит-ион, как оказалось, присутствует в меньшей концентрации, чем в растворах до подкисления. В этом случае при  $\text{pH} \sim 2-3$  наблюдается сходимость баланса по продуктам превращения  $\text{H}\cdot$  и  $\text{OH}\cdot$ -радикалов, если предположить, что убыль нитрита в растворах этой кислотности связана с взаимодействием его с продуктами превращения окислительной компоненты. В этих же условиях подкисления  $\text{G}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ , как  $\text{G}_{\text{O}_2}$ , сохраняется примерно постоянным независимо от  $\text{pH}$  анализируемого раствора. Возможно, сравнительно высокое содержание  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе ( $\text{G}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,2$ ), обнаруженное при непосредственном (быстром) подкислении раствора до  $\text{pH}$  около 5 (при анализе на  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), с одной стороны, и, с другой стороны, убыль нитрит-иона в растворе при подкислении до значений  $\text{pH } 2 - 1,14$  имеют одну и ту же причину. Отсюда можно было бы прийти к выводу, что при облучении сильно щелочных растворов  $\text{OH}\cdot$  радикалы, претерпевая некоторые превращения в присутствии ионов нитрата, способны существовать некоторое время и в определенных условиях оказывают влияние на выход конечных продуктов.

В литературе имеются указания на возможность участия в радиолитических реакциях соединений перекисного типа, возникающих при взаимодействии первичных радикальных продуктов из воды с анионами кислородсодержащих кислот (типа  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ). Так, например, увеличение «выхода разложения воды» в кислой среде ( $0,8 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ), по сравнению с нейтральной <sup>(5)</sup>, приписывается уводу ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  радикалов  $\text{OH}\cdot$  из обратных реакций окисления  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Имеется, кроме того, сообщение об образовании в азотной кислоте при облучении ее ускоренными электронами неустойчивого соединения, которое разлагалось с характерным для перекисных соединений периодом полураспада <sup>(6)</sup>. Предполагается, что соединения перекисного типа, устойчивые в течение длительного времени, образуются также при радиоллизе растворов бихромата калия <sup>(7)</sup>. Возможно, что и в случае изучавшейся нами системы в описанных условиях также образуются высшие кислородные соединения.

В облученных замороженных растворах описанного состава методом э. п. р. непосредственно удалось обнаружить радикалы, образование которых связано с взаимодействием  $\text{OH}\cdot$  с ионами нитрата <sup>(8)</sup>. Было установлено, что нитрат-ион стабилизирует радикал  $\text{OH}\cdot$  (особенно в присутствии иона  $\text{OH}^-$ ). Такой радикал  $\text{OH}\cdot\text{NO}_3^-$  может существовать до температуры  $-100^\circ$ . Предполагалось, что в этой области температур радикал  $\text{OH}\cdot\text{NO}_3^-$  димеризуется. В облученном чистом льду обычный радикал  $\text{OH}\cdot$  быстро исчезает уже при температуре около  $-160^\circ$ . Качественные опыты по магнитному статическому взвешиванию показали, что облученные растворы при температуре выше  $-100^\circ$  обладают парамагнетизмом, причем в различных интервалах температур магнитная восприимчивость образца различна. Как и в случае жидкой фазы, в замороженных растворах обнаружена несходимость баланса за счет окислительной компоненты радиолиза в щелочных ( $1 \text{ M NaOH}$ ) растворах нитрата натрия ( $1 \div 5 \text{ M}$ ) от 20 до 60%; при подкислении растворов до  $\text{pH} \sim 2-3$  также наблюдается исчезновение части нитрита. Аналогия в кинетике образования конечных продуктов в жидких и замороженных растворах указывает, по-видимому, на общность промежуточных стадий радиолиза. Тем не менее с помощью метода э. п. р. нам не удалось зарегистрировать радикальных продуктов при более высоких температурах (от  $-90^\circ$  до  $25^\circ$ ). Возможно, что в жидких щелочных растворах образующиеся вначале радикалы  $\text{OH}\cdot\text{NO}_3^-$  димеризуются, а затем при подкислении могут в зависимости от условий или приводить к образованию  $\text{H}_2\text{O}_2$ , или окислять ион нитрита.

Для того чтобы приблизиться к пониманию свойств предполагавшихся продуктов нами была измерена магнитная восприимчивость облученных растворов нитрата натрия различной концентрации, а также исследован ряд



свойств облученных растворов с помощью метода ядерного магнитного резонанса (я. м. р.). Опыты по магнитному взвешиванию растворов концентраций 1 и 5 М проводились методом Гуи при различной напряженности магнитного поля (от 7 до 11 тыс. эрстед) при комнатной температуре. Для определения кажущегося изменения веса в магнитном поле использовались микровесы ВМ-20 (без ферромагнитных деталей) с чувствительностью 0,01 мг на деление шкалы. Определялась граммовая магнитная восприимчивость образцов ( $\chi_g$ ). Значения  $\chi_g$  для параллельных измерений одного и того же образца воспроизводились с точностью  $\pm 0,4 - 0,5\%$ .

Чтобы исключить возможный парамагнетизм, связанный с образованием  $O_2$  в этой системе под действием излучения, через растворы перед их

Таблица 2

| Образец              | $\chi_g \cdot 10^6$ облученного раствора |        | $\chi_g \cdot 10^6$ необлученного раствора |        |
|----------------------|--|--------|--|--------|
|                      | pH ~ 14                                  | pH 2   | pH ~ 14                                    | pH 2   |
| 5M NaNO <sub>3</sub> | -0,581                                   | -0,594 | -0,602                                     | -0,602 |
| 1M NaNO <sub>3</sub> | -0,687                                   | -0,692 | -0,696                                     | -0,696 |

взвешиванием барботировался азот. Было обнаружено, что облучение сильнощелочных растворов нитрата натрия приводит к кажущемуся увеличению веса образца в магнитном поле ( $\chi_g$  уменьшается) по сравнению с необлученными растворами. Основные данные (средние нескольких опытов) по измерению граммовой магнитной восприимчивости облученных (в течение около 5 час. при мощности дозы 750 рад/сек) и необлученных растворов приведены в табл. 2.

Из этих данных можно заключить, во-первых, что эффект облучения (кажущееся уменьшение диамагнетизма) проявляется в большей степени в более концентрированных растворах: для 5 М NaNO<sub>3</sub> при pH ~ 14  $\Delta\chi_g = 0,021 \cdot 10^{-6}$ , для 1 М NaNO<sub>3</sub> при pH ~ 14  $\Delta\chi_g = 0,009 \cdot 10^{-6}$ . Во-вторых, при подкислении облученных растворов до pH 2 наблюдается кажущееся увеличение диамагнетизма (уменьшение парамагнетизма): для 5М NaNO<sub>3</sub>, например,  $\Delta\chi_g = 0,013 \cdot 10^{-6}$ . Если предположить, что продукты превращения окислительной компоненты радиолиза парамагнитны и что они при подкислении раствора уводятся в реакции с ионом нитрита, то полученные методом магнитного взвешивания результаты качественно согласуются с данными метода сведения баланса по продуктам радиолиза.

В связи с ограниченной точностью применявшихся методов для регистрации сравнительно малых эффектов облучения представлялось целесообразным провести ряд опытов по обнаружению парамагнитных частиц независимым способом. С этой целью нами был использован метод я. м. р., который, как известно, позволяет обнаружить парамагнитные частицы в растворе и определить их концентрацию<sup>(6)</sup>. Оценка чувствительности применявшейся методики к наличию парамагнитных частиц производилась с помощью растворов сульфата меди. Использувавшийся в работе спектрометр надежно регистрировал присутствие парамагнитных ионов меди в растворе в концентрации несколько меньше 0,01 М.

С помощью установки я. м. р.<sup>(10)</sup> методом насыщения<sup>(11)</sup> проводилась оценка времени спин-решеточной релаксации ( $T_1$ ) облученных и необлученных растворов нитрата натрия описанного интервала концентраций. Оценка  $T_1$  проводилась относительно протонов воды. Как и ранее, перед облучением и после облучения щелочные растворы освобождались от кислорода.

Сравнение времен релаксации протонов чистой воды и необлученных растворов нитрата натрия показало, что  $T_1$  для этих образцов одинаковы в пределах точности эксперимента. Облучение растворов NaNO<sub>3</sub> вызывает изменение времени релаксации протонов, причем наблюдавшиеся изменения амплитуды я. м. р.-сигналов соответствовали уменьшению  $T_1$  в 2—3 раза. Нагревание образцов во время облучения до 70—80° сохраняет эффект облучения. (Конечно, эти измерения следует считать качественными, поскольку наличие парамагнитных частиц в растворе несколько изменяет добротность катушки измерительной схемы.) При подкислении растворов



до  $pH \sim 2$  время релаксации возрастало до величины, сравнимой с  $T_1$  для необлученных образцов (и, следовательно, воды). Отсюда видно, что как метод статического магнитного взвешивания, так и метод я. м. р. «отмечает» параллелизм в изменении свойств парамагнитных частиц, образующихся при радиоллизе в данной системе.

В заключение отметим, что совокупность приведенных данных трех методов исследования облученных водных щелочных растворов нитрата натрия может служить указанием на образование в жидкой фазе промежуточных парамагнитных сравнительно устойчивых продуктов радиолиза. Возникновение и существование этих продуктов связано, по-видимому, с взаимодействием окислительной компоненты радиолиза воды с ионами нитрата и щелочи.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
8 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. Казарновский, Н. Липихин, М. Тихомиров, *Nature*, 178, 100 (1956). <sup>2</sup> Б. В. Михальчук, Р. Е. Ошерович, *Зав. лаб.*, 9, 836 (1940). <sup>3</sup> W. L. Haden, E. S. Luttrorp, *Ind. and Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13, 571 (1941). <sup>4</sup> H. A. Schwarz, A. O. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1324 (1955). <sup>5</sup> A. O. Allen, *Rad. Res.*, 1, 85 (1954). <sup>6</sup> А. Аллен, *Химическое действие излучений большой энергии*, ИЛ, 1949, стр. 84. <sup>7</sup> М. А. Проскурнин, *Пробл. физ. химии*, в. 1, 48 (1958). <sup>8</sup> Ю. Н. Молин, В. А. Шарпатый, Н. Я. Бубен, *ДАН*, 128, 1224 (1959). <sup>9</sup> В. М. Вдовенко, В. А. Щербаков, *ДАН*, 127, 127 (1959). <sup>10</sup> Н. М. Померанцев, Л. В. Сумин, Ю. А. Долинин, Е. Т. Лукин, А. А. Горбачев, *Приборы и техн. эксперим.*, 5 (1961). <sup>11</sup> N. Bloembergen, *Nuclear Magnetic Relaxation*, Leiden, 1948.

И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД и И. С. ДАНИЛОВ

# К МЕХАНИЗМУ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И РАЗВИТИЯ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ НА НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЯХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 27 III 1961)

Удивительная способность хлор-ионов локально активировать поверхность сплавов, находящихся в пассивном состоянии, и вызывать точечные, глубокие разрушения (питтинги) явилась предметом неоднократных исследований (<sup>1-10</sup>). Тем не менее, многие закономерности развития процесса не установлены и нет полной ясности в механизме этого интересного явления.

Необходимым условием появления и развития питтинговой коррозии

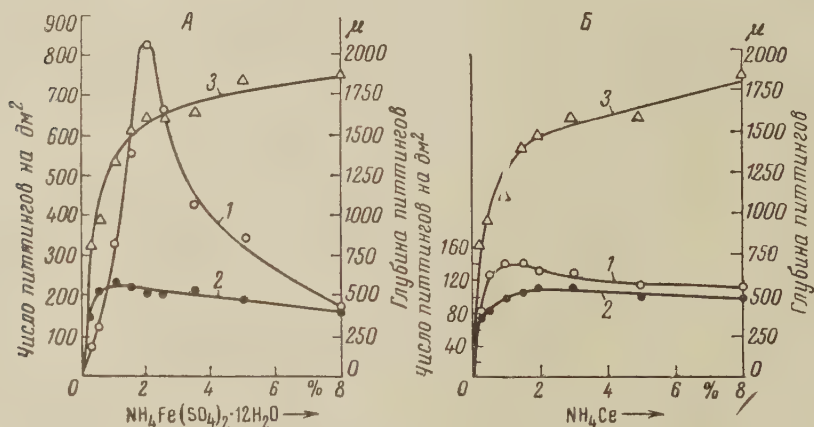


Рис. 1. Развитие питтинговой коррозии на стали 1X18H9T. А — под влиянием пассиватора  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,5%). Б — под влиянием активатора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в растворе  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (0,5%). Продолжительность 25 час. 1 — число питтингов; 2 — средняя глубина питтингов, 3 — максимальная глубина питтингов

является наличие в растворе наряду с активатором и пассиватора. Вероятность процесса (число питтингов) и скорость его развития (средняя глубина питтингов) находятся в сложной зависимости от соотношения между концентрациями пассиватора и активатора. При постоянной концентрации активатора повышение концентрации пассиватора сильно увеличивает вероятность появления точечной коррозии и лишь при больших концентрациях пассиватора число питтингов начинает падать. Если увеличивать содержание хлор-ионов (активаторов), то вероятность появления питтинговой коррозии растет лишь до определенной концентрации, после чего она начинает падать (рис. 1 А и Б, кривые 1).

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что вероятность появления питтинговой коррозии в электролитах, содержащих высокие концентрации пассиваторов, намного выше, чем в электролитах, содержащих высокие концентрации активатора.

Скорость проникновения коррозии в глубь металла растет до известного предела как при увеличении концентрации активатора, так и пассиватора. Дальнейшее увеличение концентрации одного из компонентов смеси приводит к уменьшению средней глубины проникновения коррозии (рис. 1 А и Б, кривые 2). Как видно, активатор и пассиватор действуют в одном направлении; при малых концентрациях они увеличивают вероятность появления и скорость питтинговой коррозии, а при больших — уменьшают их. Заметим, что эти результаты несколько неожиданны, если исходить из пленочной теории активирующего действия хлор-ионов; трудно понять,

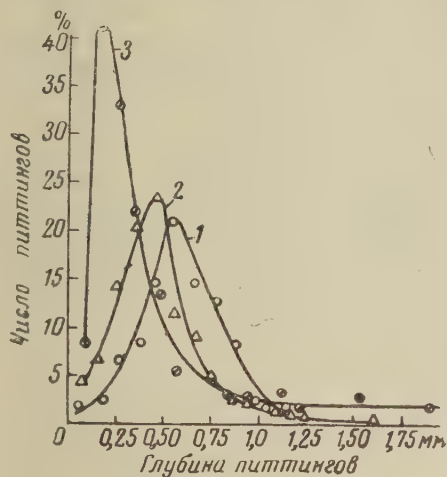


Рис. 2. Кривые распределения питтингов по глубине для стали 1X18H9T. 1 — 0,5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 0,5%  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 2 — 0,5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 2,0%  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 3 — 0,5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 8,0%  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

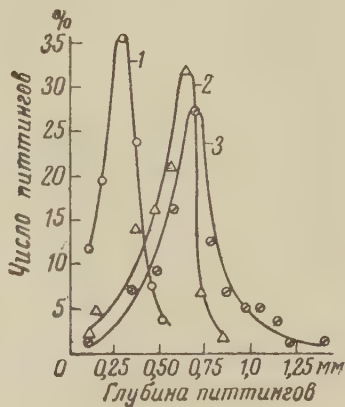


Рис. 3. Кривые распределения питтингов по глубине для стали 1X18H9T при различном времени воздействия электролита, содержащего 2% пассиватора и 3% активатора. 1—1 час, 2—5 час., 3—15 час.

почему после некоторого предельного значения увеличение концентрации активатора уменьшает вероятность появления питтинговой коррозии и скорость ее развития.

Точно так же, если роль пассиватора сводить к восстановлению разрушенных хлор-ионами участков пассивной пленки, нельзя объяснить, почему увеличение концентрации окислителя приводит к увеличению вероятности появления питтинговой коррозии. Казалось, что при наличии в электролите некоторого минимального количества окислителя, необходимого для протекания смежного катодного процесса (эту роль мог бы выполнять и растворенный кислород), питтинговая коррозия должна иметь место, а ее вероятность должна непрерывно падать с увеличением концентрации окислителя. Что же касается скорости проникновения коррозии в глубь металла, то она должна с увеличением концентрации окислителя непрерывно расти в связи с ускорением катодного процесса.

Количественный анализ данных о скорости развития процесса в отдельных точках с привлечением представлений об адсорбционной природе процесса активирования и пассивирования (<sup>2,3,6</sup>) позволяет объяснить установленные выше закономерности и устранить имеющиеся противоречия.

При изучении питтинговой коррозии весьма полезным оказался метод построения кривых распределения. Если распределить все возникшие на поверхности питтинги по размерам, то получается типичная кривая распределения, указывающая на то, что процесс в отдельных точках развивается исключительно неравномерно (скорости отличаются примерно в 40 раз).

На поверхности возникает большое число средних питтингов и небольшое число мелких и глубоких (рис. 2).

С увеличением концентрации окислителя кривые распределения смещаются влево за исключением правых ветвей кривых, сдвигающихся вправо. Отсюда можно заключить, что при увеличении концентрации окислителя замедляется процесс в большинстве точек и на поверхности остается лишь небольшое число активных центров ( $\sim 2-3\%$ ), в которых процесс развивается интенсивно. В этих активных центрах наблюдается уже непрерывное увеличение глубины коррозии с ростом концентрации активатора и пассиватора (рис. 1 А и Б, кривые 3).

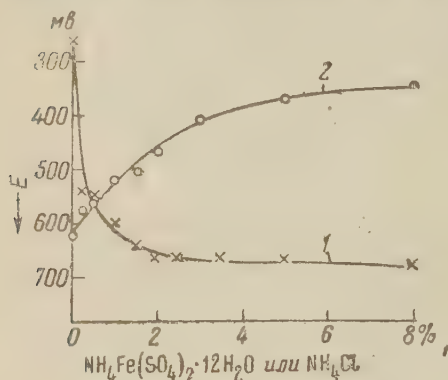


Рис. 4. Зависимость электродного потенциала стали 1Х18Н9Т от концентрации пассиватора или активатора. 1—0,5  $\text{NH}_4\text{Cl} + 0,25-8,0\% \text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , 2—0,5%  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 0,25-0,8\% \text{NH}_4\text{Cl}$

Улига<sup>(2)</sup> наступает лишь при потенциалах более положительных  $+0,15-0,20$  в. Если исходить из пленочной теории, разрушение окисных слоев может наступить при любом потенциале.

Потенциал нержавеющей стали в хлористом аммонии, как это видно из рис. 4, более отрицателен, чем критический потенциал, и поэтому вероятность появления питтинговой коррозии равна нулю. С введением в электролит пассиватора и увеличением его концентрации потенциал все более смещается в положительную сторону, что облегчает, с одной стороны, адсорбцию отрицательно заряженных ионов хлора и, с другой стороны, делает их более активными. Все это увеличивает и вероятность появления питтинговой коррозии. Начиная с определенной концентрации окислителя потенциал стали перестает смещаться в положительную сторону, что не должно увеличивать адсорбцию хлор-ионов. С этого момента перестает расти и вероятность появления точечной коррозии. Более того, увеличение соотношения концентраций пассиватора к активатору, как показали наши адсорбционные измерения с помощью меченых атомов ( $\text{Cl}^{36}$ ), препятствует адсорбции хлор-ионов<sup>(10)</sup>, что должно уменьшать и вероятность появления питтинговой коррозии.

Что же касается скорости процесса, то по мере увеличения концентрации окислителя увеличивается скорость катодной реакции, в связи с чем должна расти и скорость сопряженной анодной реакции, приводящей к проникновению коррозии в глубь металла.

Однако начиная с определенной концентрации окислителя плотность тока в большинстве питтингов достигает такой величины, которая уже достаточна для заметного торможения анодной реакции, а в некоторых из них и для наступления анодной пассивности. В связи с последним и замедляется процесс в большинстве точек. Лишь в немногих активных центрах, где плотность тока оказывается недостаточной для торможения анодной реакции, процесс тока продолжает развиваться. Поскольку процесс в большинстве точек тормозится, то, при относительно высокой скорости катодной



реакции, создаются благоприятные условия для развития процесса с большой скоростью в активных центрах.

При увеличении концентрации активатора потенциал стали смещается все более в отрицательную сторону (рис. 4), что затрудняет адсорбцию хлор-ионов и уменьшает вероятность появления питтинговой коррозии. Уменьшение скорости процесса при больших концентрациях хлор-ионов обусловлено, как показывают наблюдения, образованием особых фазовых слоев.

Питтинговую коррозию следует, по нашему мнению, рассматривать как особый вид щелевой коррозии и интерпретировать ее исходя из представлений, развитых одним из авторов в работах (11).

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
27 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. В. Акимов, Тр. совещ. по электрохимии, 1953, стр. 105. <sup>2</sup> Г. Улиг, Коррозия металлов, Сборн. переводных статей под ред. В. В. Скорчеллетти, 1, 1952, стр. 61. <sup>3</sup> Л. В. Ванюкова, Б. Н. Кабанов, ЖФХ, 28, 1025 (1954). <sup>4</sup> Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, М., 1941, стр. 9. <sup>5</sup> M. A. Streicher, J. Electrochem. Soc., 103, № 7, 375 (1956). <sup>6</sup> Б. В. Эршлер, Тр. 2-й конф. по коррозии металлов, 2, 1943, стр. 52. <sup>7</sup> N. D. Greene, M. G. Fontana, Corrosion, 15, № 1, 32 (1959). <sup>8</sup> И. Л. Розенфельд, В. П. Максимчук, ДАН, 119, № 5, 986 (1958). <sup>9</sup> J. L. Rosenfeld, W. P. Maximtschuk, Zs. Phys. Chem., 215, 25 (1960). <sup>10</sup> И. Л. Розенфельд, В. П. Максимчук, ДАН, 131, № 2, 354 (1960). <sup>11</sup> И. Л. Розенфельд, И. К. Маршаков, ЖФХ, 30, 2724 (1956); 31, 2328 (1957); 32, 66 (1958).

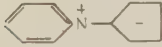
А. Н. ШИДЛОВСКАЯ и член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИН

# ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ НЕКОТОРЫХ ИЛИДОВ И ДИФЕНИЛЦИКЛОПРОПЕНОНА

Квантово-механическое рассмотрение в примитивном методе молекулярных орбит показывает, что в цикле  $C_5H_5$  есть одно вакантное место для одного электрона на связывающей орбите, а у циклов  $C_3H_3$  и  $C_7H_7$  один электрон находится на разрыхляющей орбите. Некоторым подтверждением этого является то, что в  $C_5H_5$  верхний занятый уровень лежит на 2,09 эв глубже, чем в  $C_7H_7$ , поскольку потенциалы ионизации соответственно равны 8,69 и 6,6 эв (<sup>1</sup>). В связи с этим молекулы, содержащие циклопропенильные и циклопентадиенильные циклы, могут в некоторых случаях обуславливать значительную полярность. Это может быть проверено измерением дипольных моментов. Благодаря любезности Д. Н. Курсанова, в лаборатории которого исследуются соединения этого типа, мы имели возможность получить три вещества: пиридинийциклопентадиенилид (I), N-бензилпиридиний-γ-циклопентадиенилид (II) и дифенилциклопропенон (III).

Дипольные моменты этих веществ были измерены при 25 и 20° гетеродинным методом в бензоле. Кроме того, пиридинийциклопентадиенилид был измерен также в диоксане. Первые два вещества очень плохо растворимы в неполярных растворителях. В молярных долях их растворимость — величина порядка  $10^{-4}$ — $10^{-5}$ . Поэтому точность определения дипольного момента невелика. Не исключена ошибка в 1,5 D. Плохая растворимость в бензоле указывает на большую полярность этих соединений. Ввиду малой растворимости не было надобности в экстраполяции поляризации к бесконечному разбавлению.

Таблица 1

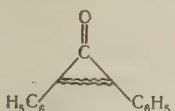
|   | $f$  | $\epsilon$       | $P_{\text{общ}}$ | $P_{\text{эл}}$ | $P_{\text{ор}}$ | $\mu \cdot 10^{18}$ |
|---|--|------------------|------------------|-----------------|-----------------|---------------------|
|  | $8,1 \cdot 10^{-5}$<br>$7,6 \cdot 10^{-5}$   | 2,2776<br>2,2773 | 3655<br>3964     | 43<br>43        | 3612<br>3921    | 13,2<br>13,7        |
| в бензоле   |  |                  |                  |                 | при 20°         |                     |
| То же   | $2,79 \cdot 10^{-4}$<br>$2,32 \cdot 10^{-4}$ | 2,999<br>2,297   | 4953<br>6267     | 43<br>43        | 4910<br>6224    | 15,4<br>17,4        |
| в диоксане  | $1,96 \cdot 10^{-4}$                         | 2,280            | 6663             | 43              | 6620            | 17,8                |
| $C_6H_5 \cdot CH_2 - N^+ \text{ (structure) } ^-$                                   | $1,45 \cdot 10^{-4}$<br>$1,41 \cdot 10^{-4}$ | 2,2795<br>2,2786 | 1764<br>2271     | 43<br>43        | 1689<br>2196    | 9,0<br>10,3         |

В табл. 1 последовательно приведены формулы, молярные доли растворенного вещества, диэлектрическая проницаемость раствора, полная поляризация, электронная поляризация, вычисленная по рефракциям связей, ориентационная поляризация и дипольный момент.

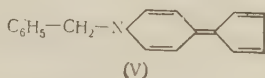
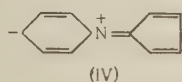
В качестве средних значений можно принять величины  $13,5 \pm 0,3$ ;  $16,9 \pm 1,5$  и  $9,6 \pm 0,7$  D. Что касается дифенилциклопропенона, то его растворимость в бензоле несколько больше и в этом случае определение дипольного момента производилось как обычно с последующим расчетом по Гедестранду. В табл. 2 приведены молярные доли, диэлектрическая проницаемость, плотности растворов и значения  $\alpha$  и  $\beta$  по Гедестранду.

Из данных табл. 2 для общей поляризации получается значение 596,4. При  $P_{эл} = 62 \text{ см}^3$  это дает для ориентационной поляризации 534,4  $\text{см}^3$  и для дипольного момента 5,08 D.

Таблица 2

|   | $f$                   | $\epsilon$ | $d$    | $\alpha$ | $\beta$ | $\mu \cdot 10^{18}$ |
|---|-----------------------|------------|--------|----------|---------|---------------------|
|  | $1,065 \cdot 10^{-8}$ | 2,312      | 0,8763 | 16,73    |         |                     |
|   | $1,129 \cdot 10^{-8}$ | 2,314      | 0,8761 | 16,67    | 1,120   |                     |
|   | $1,932 \cdot 10^{-8}$ | 2,344      | 0,8771 | 16,63    | 1,124   | 5,08                |

Как видно, дипольный момент пиридинийциклопентадиенилида достаточно велик и по величине сравним с моментами газообразных галогенидов щелочных металлов. Он близок к произведению элементарного заряда на расстояние между азотом и центром пятичленного кольца. Это указывает на то, что пятичленный цикл является носителем делокализованного отрицательного заряда, и на реальность средства циклопентадиенила к электро-



ну. Молекула в целом может рассматриваться как дипольный ион. Большой диполь указывает также и на то, что состояние с обратным направлением момента, с обычными связями в пятичленном кольце (без заряда) IV заметной роли не играет. Увеличение момента этого соединения в диоксане, возможно, вызвано межмолекулярным взаимодействием за счет положительного заряда на азоте и отрицательного конца диполя на эфирном кислороде диоксана.

Дипольный момент N-бензилпиридиний-γ-циклопентадиенила несколько меньше пиридинийциклопентадиенилида, несмотря на большее разделение зарядов. Это, по-видимому, связано с тем, что в этом соединении можно представить себе распределение электронов без больших избыточных зарядов, как в молекулах с малой или средней полярностью (V). Возможно, что некоторую роль играет сопряжение фенильного кольца с  $\text{CH}_2$ -группой со смещением электрона в орто- и пара-положения и с появлением момента обратного направления. Но и при учете этих обстоятельств опытная величина момента около 10 D указывает на то, что в этой молекуле заметную роль играет средство пятичленного цикла к электрону.

Дипольный момент дифенилциклопропенона (5,08 D) больше, чем у обычных кетонов (2,8 D) и немного больше, чем у тропона (4,3 D). Но этот момент гораздо меньше, чем у первых двух молекул. Стерические условия понижают устойчивость цикла  $\text{C}_3\text{H}_3$ . Если учесть возможность такого распределения зарядов, при котором минус находится на кислороде, а положительный заряд в орто- и пара-положениях фенильных колец, то это также должно привести к значительному увеличению дипольного момента сверх 2,8 D. Таким образом можно заключить, что в этом случае положительно заряженный трехчленный цикл представлен лишь в небольшой степени.

Мы приносим благодарность Д. Н. Курсанову, М. Е. Вольпину, З. Н. Парнес и Н. К. Баранецкой за предоставление веществ для измерений.

Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
10 IV 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> A. G. Harrison, L. R. Honnen et al., J. Am. Chem. Soc., 82, № 21, 5593 (1960).

Член-корреспондент АН СССР К. И. ЩЕЛКИН

## О ДОКАЗАТЕЛЬСТВЕ НЕОСУЩЕСТВИМОСТИ СИЛЬНЫХ ДЕФЛАГРАЦИЙ И СЛАБЫХ ДЕТОНАЦИЙ

1. Общее распространение получило доказательство невозможности сильных дефлаграций, физический смысл которого виден из рис. 1, где изображена адиабата Гюгоньо  $H$ , построенная по уравнению

$$\pi = \frac{q + \kappa - \sigma}{\kappa\sigma - 1}, \quad (1)$$

и прямая Михельсона  $1-2-3$ , удовлетворяющая соотношению

$$\pi = (1 + \operatorname{tg} \theta) - \operatorname{tg} \theta \cdot \sigma. \quad (2)$$

Тангенс угла наклона

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{1 - \pi_2}{\sigma_2 - 1} \quad (3)$$

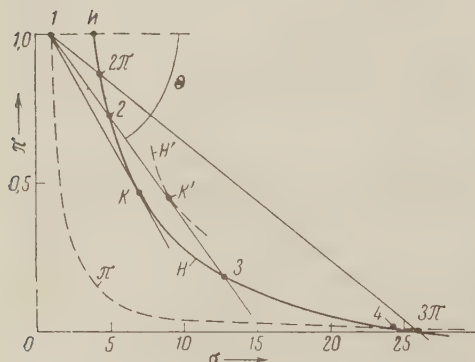


Рис. 1

определяет скорость распространения дефлаграции, зависящую от физико-химических и аэродинамических характеристик газовой смеси.

В уравнениях (1) — (3)  $\pi$  и  $\sigma$  — давление и удельный объем газа, нормированные так, что в начальной точке  $\pi_1 = 1$ ,  $\sigma_1 = 1$ ,  $\kappa = (\gamma + 1)/\gamma - 1$ ,  $\gamma$  — отношение теплоемкостей,  $q = 2\gamma Q/c_1^2$ , где  $Q/c_1^2$  — отношение теплового эффекта сгорания

на единицу массы к квадрату скорости звука в начальном состоянии 1.

На адиабате Гюгоньо дефлаграция Жуге обозначена точкой  $K$ . Выше точки  $K$  на кривой  $H$  находятся состояния продуктов горения слабых дефлаграций, ниже — сильных. Для осуществления сильной дефлаграции состояние газа должно быть переведено по прямой из начальной точки 1 через 2 в 3. Но все точки на отрезке прямой Михельсона между 2 и 3 соответствуют более высоким тепловыделениям при горении, чем на кривой  $H$ . Область между 2 и 3 представляет собою энергетический барьер, для преодоления которого в газе нет запаса тепла. В этом и заключается суть общераспространенного доказательства невозможности сильных дефлаграций.

В модели Зельдовича — Неймана детонация представляется в виде дефлаграции, распространяющейся за ударной волной с равной ей скоростью (в лабораторной системе координат). Исходным состоянием для дефлаграции служит ударно сжатый газ. Сильная детонация, следовательно, отождествляется со слабой дефлаграцией, а слабая детонация — с сильной дефлаграцией. Неосуществимость слабых детонаций доказывается точно так же, как и невозможность сильных дефлаграций.



2. Приведенное выше доказательство, вошедшее в наиболее фундаментальные руководства <sup>(1,2)</sup>, справедливое во многих практических случаях, в принципе, неверно. Оно основано на неочевидном, особенно для детонационных процессов, предположении о положительности скорости химической реакции вдоль прямой Михельсона 1—2—3 (в пространстве — от негоревшего газа к сгоревшему).

Вообразим диссоциацию продуктов горения, происходящую с некоторой задержкой. Тогда предположение о положительности скорости реакции, а с ним и все доказательство, теряет силу. Пусть, например, в первой стадии реакции выделится тепло, соответствующее смещенной вверх адиабате Гюгоньо  $H'$ , затем, спустя некоторое время, часть теплоты реакции затратится на диссоциацию и стационарный случай  $H$  — будет определяться некоторой частью от максимального теплового эффекта. В этих условиях, с точки зрения приведенного выше доказательства, становится возможным преодоление энергетического барьера 2—3 и осуществление сильной дефлаграции и слабой детонации. Но в действительности и в этом случае сильная дефлаграция, как и слабая детонация в модели Зельдовича — Неймана, неосуществимы. Это обязано более общей термодинамической причине, чем наличию энергетического барьера между точками 2 и 3.

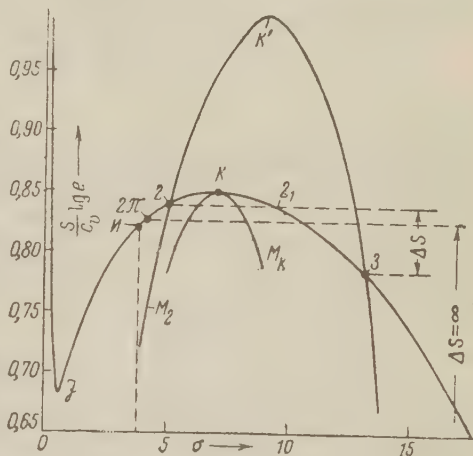


Рис. 2

3. На рис. 2 приведена энтропия как функция удельного объема по ходу адиабаты Гюгоньо (линия  $H$ ) и вдоль прямых Михельсона, проходящих через точки 2—3 (кривая  $M_2$ ) и  $K$  (кривая  $M_K$ ). Рис. 2 повторяет в плоскости  $S — \sigma$  рис. 1, соответственные точки имеют одинаковое обозначение. Но кроме дефлаграции (участок  $HK2,3$ ) на рис. 2 изображена и детонационная часть кривой Гюгоньо (левее  $\sigma = 1$ ) с острым минимумом энтропии  $J$ . Начальная точка  $\sigma_1 = 1$  и  $S = 0$  на график не попала, она находится далеко внизу.

Как видно из рис. 2, энтропия на прямой 1—2—3 в точке 3, принадлежащей сильной дефлаграции, не ниже, чем в точке 2, находящийся на участке слабых дефлаграций. Следовательно, переход от слабых дефлаграций к сильным сопровождается понижением энтропии, в данном случае на величину  $\Delta S$ . Но, коль скоро тепловой эффект реакции в точках 2 и 3 одинаков и процесс идет в трубе постоянного сечения, такой переход невозможен: он противоречит второму началу термодинамики. Справедливость этого утверждения для дефлаграции, распространяющейся с любой из возможных скоростей, можно доказать, обратившись к предельным случаям. С приближением точки 3 к месту пересечения адиабаты Гюгоньо с осью абсцисс достигается первый предельный случай. На рис. 1 ему отвечает прямая Михельсона 1—2П—3П. В точке пересечения 3П давление обращается в нуль, а энтропия сильной дефлаграции  $-\infty$ . Происходит это, когда

$$\sigma_{3П} = q + \kappa, \quad (4)$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{1}{q + \kappa - 1}. \quad (5)$$

Удельный объем в точке пересечения прямой Михельсона с участком слабых дефлаграций связан с удельным объемом в точке пересечения той же прямой с участком сильных дефлаграций соотношением

$$\sigma_2 = \frac{2\gamma}{\gamma + 1} \frac{1 + \operatorname{tg} \theta}{\operatorname{tg} \theta} - \sigma_3. \quad (6)$$

Из (6), (5) и (4) находим

$$\sigma_{2\Pi} = \frac{1}{\kappa} q + 1, \quad (7)$$

откуда определяем энтропию на участке слабых дефлаграций в точке  $2\Pi$

$$\frac{S_{2\Pi}}{c_v} \lg e = \lg \pi_{2\Pi} \sigma_{2\Pi}^\gamma = \lg \frac{\left(\frac{1}{\kappa} q + 1\right)^{\gamma+1}}{\frac{\gamma-1}{2} q - 1}. \quad (8)$$

Она равна конечной величине. Следовательно, разница в энтропиях в первом предельном случае достигает бесконечности. Удельные объемы, превышающие  $q + \kappa$ , рассматривать не имеет смысла, поскольку при них давление становится отрицательным. В другом предельном случае, когда скорость дефлаграции растет и приближается к скорости дефлаграции Жуге, точка 2 смещается к точке  $K$  рис. 2, туда же стягиваются точки  $2_1$  и 3. Разница в энтропиях уменьшается и в точке  $K$  обращается в нуль. Из предельных случаев очевидно, что энтропия слабой дефлаграции всегда больше энтропии сильной дефлаграции, распространяющейся с той же скоростью (лежащей на одной прямой Михельсона). Промежуточные случаи, заключенные между предельными, не имеют аналитического решения. Поэтому количественное значение разницы в энтропиях приходится определять численным решением задачи. Графики на рис. 1 и 2 построены для  $\gamma = 1,4$  и  $q = 20$ . Подобные же результаты дают вычисления и для других значений  $\gamma$  и  $q$ .

Невозможность сильных дефлаграций имеет точно такое же физическое основание, что и неосуществимость ударных волн разрежения. Но невозможность ударных волн разрежения имеет абсолютный характер: энтропия ударно расширенного газа всегда ниже энтропии начального состояния 1. При дефлаграции уменьшение энтропии имеет место лишь по отношению к слабой дефлаграции, движущейся с той же скоростью, что и сильная. По отношению же к начальному состоянию 1 на рис. 1 сильные дефлаграции имеют более высокую энтропию, за исключением состояний, лежащих правее точки 4, представляющей пересечение адиабаты Гюгоньо с изэнтропой Пуассона  $\pi_1$ , проходящей через точку 1. Поэтому сильные дефлаграции невозможны, если газ не может миновать точку 2, т. е. если он сначала попадает в состояние на участке слабых дефлаграций, соответствующее реальному физическому процессу. При химических реакциях сгорания это всегда так. Но можно вообразить (не беремся судить о их возможности), экзотермические реакции типа конденсации, обладающие сильной температурной зависимостью: такие, которые не происходят в условиях точки 2, но мгновенно протекают при состояниях, описываемых точкой 3. Состояние газа при этом, минуя точку 2, прямо — скачком — переходит в 3. При условии  $\sigma_3 < \sigma_4$  ничто не препятствует осуществлению сильной дефлаграции такого вида: ни законы сохранения, ни второе начало термодинамики.

При сильной дефлаграции скорость газа переходит от дозвуковой к сверхзвуковой — явление, на первый взгляд, невозможное. Действительно, для изэнтропических процессов переход за скорость звука без отбора тепла или массы, совершения работы или расширения потока невозможен. Но дефлаграция — процесс не изэнтропический, поэтому переход от дозвуковой скорости к сверхзвуковой становится возможным.

4. Неосуществимость слабых детонаций имеет место лишь пока справедлив механизм воспламенения газа ударной волной. Строго говоря, в этом случае детонации, как таковой, нет. Существует дефлаграция, для которой исходным является газ, сжатый бегущей перед нею ударной волной. Энтропия на адиабате Гюгоньо при механизме Зельдовича — Неймана в точке Жуге имеет максимум, в то время как на детонационной ветви в точке Жуге  $J$ , как это видно на рис. 2, она имеет минимум.

В литературе обсуждается механизм распространения детонации в конденсированных взрывчатых веществах с помощью диффузии электронов<sup>(3)</sup>. Мыслимо распространение ее с помощью света. Если в каких-либо случаях выяснится справедливость диффузионного распространения детонации, то это будет слабая детонация. Скорость будет определяться не правилом отбора Жуге, а соотношением, имеющим, по соображениям размерности, вид

$$D \simeq \sqrt{\frac{lv}{\tau}}, \quad (9)$$

где  $l$  — длина свободного пробега электронов или квантов,  $v$  — их скорость,  $\tau$  — время химической реакции разложения в. в. под действием электронов или квантов.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
7 IV 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, М., 1954. <sup>2</sup> Г. Курант, К. Фридрихс, Сверхзвуковое течение и ударные волны, М., 1950. <sup>3</sup> М. А. Соок, D. Н. Раск, W. A. Geу, Seventh Symposium (Internation) on Combustion, London, 1959, p. 820.



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР И. Н. ПЛАКСИН, М. А. БЕЛЯКОВ,  
В. Л. РЕНТЫРГИН и Л. П. СТАРЧИК

**ПРИМЕНЕНИЕ ЯДЕРНОЙ РЕАКЦИИ ( $\alpha$ ,  $n$ ) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСТВОРАХ**

Ядерная реакция ( $\alpha$ ,  $n$ ) имеет большой выход нейтронов для некоторых элементов (<sup>1</sup>).

Бериллий по ядерной реакции  $\text{Be}^9 + \text{He}^4 \rightarrow \text{C}^{12} + n'$  имеет наибольший выход — 80 нейтронов на каждые  $10^6$   $\alpha$ -частиц.

Бор по ядерным реакциям  $\text{Be}^{10} + \text{He}^4 \rightarrow \text{N}^{13} + n'$  и  $\text{B}^{10} + \text{He}^4 \rightarrow \text{N}^{14} + n'$  имеет выход 24 нейтрона на каждые  $10^6$   $\alpha$ -частиц.

Фтор по ядерной реакции  $\text{F}^{19} + \text{He}^4 \rightarrow \text{Na}^{22} + n'$  имеет выход, равный 12 нейтронам на каждые  $10^6$   $\alpha$ -частиц.

Другие элементы периодической системы имеют значительно меньший выход нейтронов. Так, литий, кремний, алюминий, углерод, кислород имеют соответственно выход 2,5; 0,74; 0,16; 0,11; 0,07 нейтронов на каждые  $10^6$   $\alpha$ -частиц.

Ядерная реакция ( $\alpha$ ,  $n$ ) широко используется для получения нейтронов. Нами была ранее показана возможность использования ядерной реакции ( $\alpha$ ,  $n$ ) для определения бериллия, бора и фтора в продуктах обогащения (сухих порошкообразных пробах) (<sup>2,3</sup>), она применена также для определения  $\text{Po}^{210}$  в растворах (<sup>4</sup>). Обычно для возбуждения ядерной реакции ( $\alpha$ ,  $n$ ) применялись  $\alpha$ -излучатели из  $\text{Ra}^{226}$ ,  $\text{Ac}^{227}$  и  $\text{Po}^{210}$ .

Нами для определения элементов в растворах был использован плоский  $\alpha$ -излучатель из  $\text{Po}^{210}$ .  $\text{Po}^{210}$  имеет период полураспада в 138,3 дня, энергию  $\alpha$ -излучения 5,3 мэв и максимальный пробег  $\alpha$ -частицы в воздухе 3,8 см (при нормальных условиях).  $\text{Po}^{210}$  является дешевым и удобным источником  $\alpha$ -излучения, так как при его распаде наблюдается лишь относительно слабое  $\gamma$ -излучение (один  $\gamma$ -квант на каждые  $10^5$   $\alpha$ -частиц).

Полониевые  $\alpha$ -источники большой активности в результате агрегатной отдачи загрязняют окружающие предметы полонием. Для устранения агрегатной отдачи полониевые  $\alpha$ -источники необходимо закрывать защитной фольгой, не ослабляющей существенно  $\alpha$ -излучение, или наносить такую пленку на поверхность  $\alpha$ -источника. В этом случае в результате потери энергии  $\alpha$ -частиц происходит уменьшение выхода нейтронов, что легко компенсировать увеличением активности  $\alpha$ -источника.

При определении в растворах элементов, обладающих большим сечением ядерной реакции ( $\alpha$ ,  $n$ ), необходимо учитывать малую проникающую способность  $\alpha$ -излучения. Поэтому сосуд с анализируемым раствором должен иметь дно или стенку минимальной толщины, через которую происходит облучение  $\alpha$ -частицами. Такие сосуды удобно изготавливать из торцовых  $\alpha$ -счетчиков, например БФЛ, пришедших в негодность, но сохранивших в целостности слюдяное окно. Для чего срезается верхняя часть торцового счетчика, а нижняя используется в качестве кюветы для анализируемых растворов.

Устройство, применяемое нами для определения элементов в растворах по ядерной реакции ( $\alpha$ ,  $n$ ), изображено на рис. 1. Для определения содержания анализируемого элемента изготовленная описанным выше образом



кювета с раствором устанавливается на  $\alpha$ -источник. Нами использовалась кювета с толщиной слюдяного окна в  $1,8 \text{ мг/см}^2$ .

Применение для анализируемого раствора сосуда с еще более тонким дном должно увеличить выход нейтронов. Еще большее увеличение выхода нейтронов можно получить, если непосредственно облучать потоком  $\alpha$ -частиц анализируемый раствор. В этом случае раствор наливается в плоскую кювету, на бортики которой сверху устанавливается  $\alpha$ -источник.

В результате ядерной реакции ( $\alpha, n$ ) возникают быстрые нейтроны, поэтому в качестве детекторов могут быть использованы сцинтилляционные счетчики быстрых нейтронов и борные счетчики медленных нейтронов, окруженные замедлителем. Нами для регистрации нейтронов применялась установка СЧ-3 с тремя нейтронными счетчиками СНМО-5, обогащенными  $\text{B}^{10}$ , помещенными в парафиновый блок.  $\alpha$ -Источник и кювета с исследуемым раствором устанавливались в этот же парафиновый блок.

Зависимость счета нейтронов от содержания бериллия в растворе показана на рис. 2, где по оси ординат отложен счет нейтронов, получаемых при облучении раствора, за вычетом нейтронного фона. За нейтронный фон принимался нейтронный счет, получаемый при облучении  $\alpha$ -частицами дистиллированной воды в кювете. Градуировочный график был построен по эталонным растворам  $\text{BeSO}_4$  в воде. Прямолинейность градуировочного графика позволяет

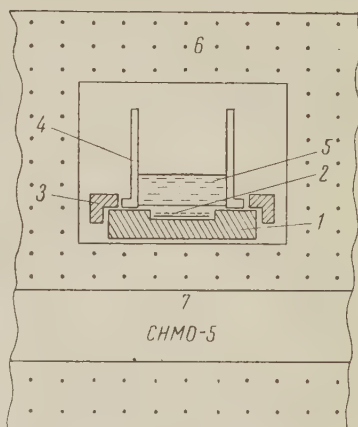


Рис. 1. Устройство для определения элементов в растворах по ядерной реакции ( $\alpha, n$ ). 1 — держатель  $\alpha$ -источника, 2 — слой  $\text{Po}^{210}$ , 3 — центрирующее кольцо, 4 — кювета с тонким дном, 5 — анализируемый раствор, 6 — замедлитель — парафин, 7 — счетчик нейтронов

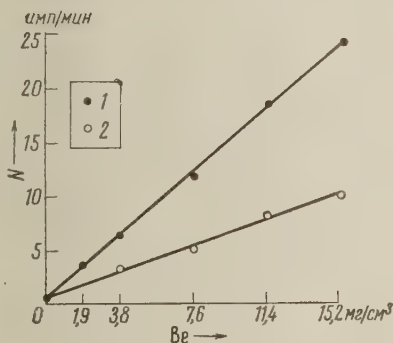


Рис. 2. Зависимость счета нейтронов от содержания бериллия в растворе. 1 —  $\alpha$ -излучатель над раствором, 2 — облучение сквозь дно кюветы

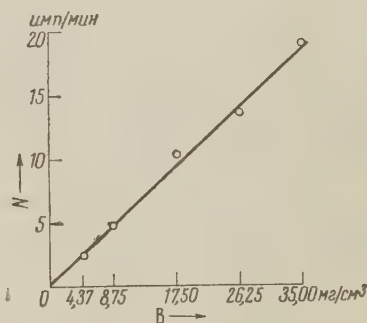


Рис. 3. Зависимость счета нейтронов от содержания бора в растворе

определять содержание бериллия в растворе сравнением с эталонными растворами, непосредственно по графику или расчетным путем. Как видно из рис. 2, счет нейтронов при непосредственном облучении растворов  $\text{BeSO}_4$   $\alpha$ -частицами (в случае расположения излучателя над раствором) вдвое больше, чем при облучении растворов потоком  $\alpha$ -частиц сквозь дно кюветы.

На рис. 3 приведен градуировочный график для определения бора в растворе. Раствор, содержащий бор, был получен растворением борной кислоты в растворе КОН. Градуировочный график, построенный по эталонным растворам борной кислоты, позволяет проводить определение бора в растворах. Аналогичные результаты были получены нами при определении фтора в растворах. Малая активность  $\alpha$ -источника ( $^{30}\text{Si}$ ) позволила нам определять содержание бериллия, бора и фтора в растворах только при больших концентрациях. Применение  $\alpha$ -источника активностью в 1 Си позволит определять на порядок и более низкие концентрации этих элементов.  $\alpha$ -Источник большой активности дает также возможность определять в растворе литий (при больших концентрациях).

Преимуществом данного метода является то, что определение не зависит от ионного состава раствора анализируемого элемента, важно лишь то, чтобы в растворе не было других элементов, обладающих большим выходом ядерной реакции ( $\alpha, n$ ). В случае постоянной примеси одного из элементов (например, фтора при определении бериллия) градуировочный график, как это было показано нами на порошкообразных объектах (<sup>3</sup>), не теряет прямолинейности, но смещается параллельно самому себе на величину, пропорциональную количеству примеси в анализируемом растворе.

Так как по реакции ( $\alpha, n$ ) возникают в основном быстрые нейтроны и для анализа нужны малые количества раствора, то наличие в растворе примеси элементов с большим сечением захвата нейтронов (бор или кадмий) не оказывает заметного влияния на результаты анализа. Малый пробег  $\alpha$ -частиц в веществе приводит к тому, что для определения элементов по ядерной реакции ( $\alpha, n$ ) необходимы минимальные количества раствора, такие, которые дают лишь идентичность геометрии облучения при варианте облучения сверху (постоянное расстояние от излучателя до поверхности раствора и положение мениска раствора). Для проведения анализа вполне достаточно 1 мл раствора.

При использовании в работе кюветы с тонким дном (в случае облучения сквозь дно кюветы) обеспечивается постоянная геометрия облучения и количество анализируемого раствора не оказывает влияния на определение содержания элемента.

При работе с открытой кюветой, когда  $\alpha$ -источник находится непосредственно над поверхностью жидкости, на его поверхности может происходить конденсация паров воды. При этом может образовываться гидратная пленка малой толщины на поверхности  $\alpha$ -источника. Нами не обнаружено влияния этого фактора на снижение счета нейтронов. Напротив, как видно из рис. 2, наблюдается более интенсивный счет нейтронов при расположении излучателя  $\alpha$ -частиц над анализируемым раствором. Следовательно, если и образуется на поверхности излучателя гидратная пленка, то ее толщина меньше толщины тонкого дна кюветы ( $1,8 \text{ мг/см}^2$ ) и она не препятствует проведению анализов растворов.

Поступило  
29 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Экспериментальная ядерная физика, 2, Под редакцией Э. Сегре, ИЛ, 1955.  
<sup>2</sup> И. Н. Плаксин, В. Н. Смирнов, Л. П. Старчик, ДАН, 127, № 3, 618 (1959).  
<sup>3</sup> И. Н. Плаксин, В. Н. Смирнов, Л. П. Старчик, Атомная энергия, 9, в. 5, 361 (1960). <sup>4</sup> В. В. Иванова и др., Атомная энергия, 7, в. 2, 166 (1959).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Л. А. ШРЕЙНЕР и К. М. САДИЛЕНКО

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ ЖИДКИХ СРЕД  
НА ИЗНОС СТАЛИ И ТВЕРДОГО СПЛАВА ПРИ ТРЕНИИ  
О ГОРНЫЕ ПОРОДЫ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 17 II 1961)

Влияние физико-химических свойств жидкостей на износ твердых тел при трении представляет большой практический интерес для различных областей техники, в частности и для бурения скважин на нефть, особенно на больших глубинах. В связи с этим были проведены исследования по износу закаленных сталей и твердых сплавов при трении о горные породы в различных жидких средах. При этом были получены некоторые принципиально новые результаты, которые и изложены в данной статье.

Испытания проводились на установке (см. схему, рис. 1), специально разработанной под руководством одного из авторов для исследования износа металлов при трении о горные породы <sup>(1)</sup>.

Один из элементов трущейся пары представляет собой диск 1, диаметром 30 мм и толщиной 2,5 мм, другой имеет вид плоско-параллельного образца 2, длиной 5—7 см. Вращающийся диск прижимается нагрузкой  $P$  к поверхности образца, которому сообщается медленное поступательное движение. Испытуемая жидкость в виде плоской струи подводится к месту контакта диска и образца.

После каждого опыта определялся объемный износ обоих трущихся тел, а в процессе испытаний измерялась сила трения  $F$  между диском и образцом при помощи специального моментомера. Измерение силы трения позволяло определять условный коэффициент трения  $\beta = F/P$  и удельную объемную работу износа. Так как работа износа может быть определена только суммарно, то ее нельзя разделить на отдельные составляющие. По этой причине при вычислении удельной работы износа работа сил трения полностью относилась как к одному, так и к другому телу.

Такой метод исследования износа твердых тел при трении, в отличие от обычно принятых, позволяет полнее выявить природу происходящих явлений, особенно в присутствии жидких сред.

Для основной части опытов диски изготовлялись из испытуемых металлов, а плоско-параллельные образцы — из горных пород и минералов. Исследования были проведены с закаленной сталью У8 и карбид-вольфрамовым сплавом ВК6, главным образом при трении о кварц, так как последний обладает высокими абразивными свойствами, что сокращает необходимое время опыта, и не пропитывается испытуемыми жидкостями. Опыты проводились при нагрузке 10 кг и окружной скорости 47 м/мин. Во всех опытах первоначальная шероховатость поверхности трения была одина-

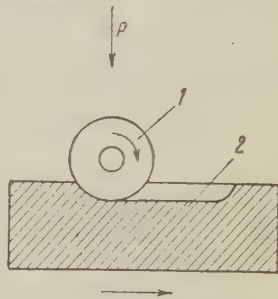


Рис. 1. Принципиальная схема установки



ковой. Влияние жидких сред на износ стали на других горных породах и минералах (известняк, пироксенит, микроклин, кремень) было таким же, как и на кварце.

Таблица 1

| Жидкая среда                      | Износ на единицу пути, $\text{см}^3/\text{м} \cdot 10^9$ |        | Коэффициент трения, $\beta$ | Удельная работа износа, $\text{кгГм}/\text{см}^3 \cdot 10^{-6}$ |        |
|-----------------------------------|--|--------|-----------------------------|---|--------|
|                                   | стали  | кварца |                             | стали   | кварца |
| Вода                              | 4,80   | 22,80  | 0,73                        | 15  | 3,4    |
| Додециламиноацетат (0,1%)         | 0,82   | 6,45   | 0,06                        | 7,5   | 1,0    |
| Олеат натрия (0,25%)              | 1,60   | 4,40   | 0,08                        | 5   | 1,8    |
| Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ, 2%)  | 1,07   | 3,70   | 0,30                        | 28  | 8,2    |
| Керосин                           | 0,12   | 1,65   | 0,10                        | 88  | 6,3    |
| Олеиновая кислота (1% в керосине) | 0,21   | 3,50   | 0,12                        | 58  | 4,8    |

В табл. 1 приведены результаты опытов по износу стали У8 при трении о кварц в наиболее типичных по своим физико-химическим свойствам жидких средах. В водных растворах поверхностно-активных веществ: додециламиноацетата (катионоактивен) и олеата натрия (анионоактивен) — коэффициент трения, а следовательно, и работа сил трения на единицу пути уменьшаются в 12—9 раз, а износ стали уменьшается всего лишь в 6—3 раза по сравнению с водой.

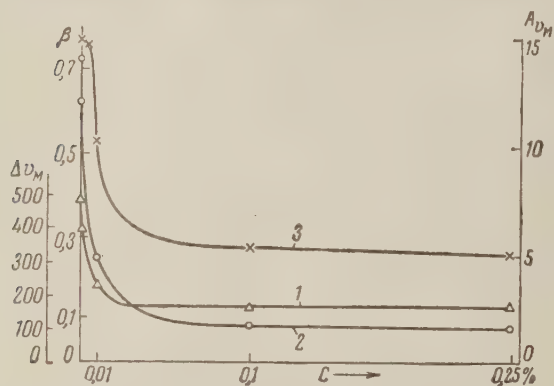


Рис. 2. 1 — износ стали ( $\text{см}^3/\text{м} \cdot 10^9$ ); 2 — условный коэффициент трения; 3 — удельная работа износа стали ( $\text{кгГм}/\text{см}^3 \cdot 10^{-6}$ )

ная работа износа стали и кварца в растворах поверхностно-активных веществ в 2—3 раза меньше по сравнению с водой и свидетельствует о том, что эти растворы обладают диспергирующими свойствами.

На рис. 2 приведена зависимость износа стали, коэффициента трения и удельной работы износа от концентрации олеата натрия в воде. Как видно из хода кривых, износ уменьшается параллельно уменьшению условного коэффициента трения, но менее интенсивно, за исключением начального участка. Наименьшая величина условного коэффициента трения соответствует концентрации от 0,1 до 0,25%, тогда как коэффициент трения скольжения стали по кварцу достигает своих минимальных значений при 0,01%, т. е. на порядок меньше.

Совершенно иное действие оказывают на износ углеводородные жидкости. Так, в керосине коэффициент трения уменьшается в 7 раз, а износ стали почти в 40 раз. В этом случае износ стали затруднен, что приводит к резкому увеличению и удельной работы износа — приблизительно в 6 раз по сравнению с водой, потому что вода, в отличие от керосина, облегчает процесс разрушения и стали и кварца.



Другая интересная особенность заключается в том, что добавки поверхностно-активных веществ не уменьшают, а наоборот, увеличивают износ, так как они сильнее повышают диспергирующие свойства углеводородных жидкостей, чем смазочные.

Полученные результаты качественно согласуются с данными по влиянию жидких сред на удельную работу резания железа и сталей <sup>(3)</sup>, а также на износ стали при трении в керосине <sup>(4)</sup>.

Влияние водного раствора КМЦ на износ отличается от действия поверхностно-активных веществ и углеводородных сред. В данном случае уменьшение износа связано с полирующим действием, т. е. с уменьшением шероховатости трения в процессе опыта, что было подтверждено и профилограммами. В начале опыта коэффициент трения в растворах КМЦ такой же, как и в воде, а далее он резко уменьшается и достигает приблизительно таких же значений, как и в растворах поверхностно-активных веществ. Параллельно с уменьшением коэффициента трения уменьшается и износ, и притом быстрее, что можно было проследить по износу кварца. Некоторое заполировывание наблюдается и в других жидких средах, но оно весьма незначительно и им можно пренебречь.

Во всех испытанных жидких средах одновременно с уменьшением износа стали происходит и уменьшение износа кварца.

Влияние добавок поверхностно-активных веществ в водной и углеводородной средах на износ при трении в основном связано с адсорбционными явлениями, протекающими как на внешней поверхности трущихся тел, так и на поверхностях, развивающихся в очень тонких слоях, примыкающих к этой поверхности. Кроме того, процесс разрушения при износе по своей природе является усталостным, что также сказывается на эффективности действия жидких сред.

Как известно <sup>(3)</sup>, эффективность действия жидких сред возрастает по мере ухудшения условий механического разрушения твердых тел, что, в частности, было подтверждено опытами по износу стали на кварце, кварцевом песчанике и абразивном камне. В этом ряду от кварца к абразивному камню шероховатость и остроугольность поверхности трения увеличиваются и тем самым облегчается механический процесс износа стали. Вследствие этого износ стали в растворе олеата натрия и, особенно, в керосине уменьшается на кварце значительно больше, чем на абразивном камне. При трении таких разнородных по своим физическим свойствам тел, как металлы и горные породы, трудно установить, на какое из них оказывает влияние данная жидкая среда. Если среда оказывает влияние на износ только одного из трущихся тел, то это неминуемо отражается на износе и другого тела. Для уточнения механизма действия были проведены в небольшом объеме опыты по влиянию некоторых жидких сред на износ однородных пар трения: сталь — сталь и кварц — кварц. Полученные результаты убедительно показывают, что влияние жидких сред на износ при трении однородных пар не может быть перенесено на смешанные пары трения иногда даже качественно.

Износ твердого сплава ВК6 при трении о кварц в тех же жидких средах уменьшается, но их влияние в 2—4 раза слабее, чем на стали. Кроме того, износ, как правило, уменьшается пропорционально уменьшению сил трения, т. е. в основном за счет смазочных свойств жидкостей.

Институт геологии и разработки горючих ископаемых  
Академии наук СССР

Поступило  
28 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. А. Шрейнер и др., Механические и абразивные свойства горных пород, М., 1958. <sup>2</sup> П. А. Ребиндер, Л. А. Шрейнер, К. Ф. Жигач, Понижители твердости в бурении, Изд. АН СССР, 1944. <sup>3</sup> Н. А. Плетенева, П. А. Ребиндер, ДАН, 62, № 4 (1948); Н. А. Плетенева, Л. А. Шрейнер, П. А. Ребиндер, ДАН, 62, № 5 (1948); Н. А. Плетенева, Г. И. Епифанов, ДАН, 77, № 6 (1951). <sup>4</sup> М. М. Хрущев, М. А. Бабичев, Исследования изнашивания металлов, Изд. АН СССР, 1960.



Член-корреспондент АН СССР В. Н. САКС

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О НИЖНЕ- И СРЕДНЕЮРСКИХ БЕЛЕМНИТОВЫХ ФАУНАХ СИБИРИ

За последние годы собран богатый материал по белемнитам из нижне- и среднеюрских отложений Сибири, выгодно отличающийся от всех предыдущих сборов наличием надежной привязки к разрезам, зачастую охарактеризованным аммонитами. Это открывает возможность в дальнейшем более широко использовать белемниты для определения возраста вмещающих их отложений.

Автором изучались коллекции, доставленные из бассейна р. Анабара экспедициями Института геологии Арктики (В. Н. Сакс и Н. И. Шульгина, З. В. Осипова, В. В. Жуков, Ф. Ф. Ильин), из низовьев Лены и с ее левых притоков экспедициями Всесоюзного аэрогеологического треста (Р. А. Биджиев и Ю. И. Минаева), Нефтяного института (Н. М. Джиноридзе), Якутского филиала Академии наук СССР (В. Ф. Огай), из бассейна Вилюя Т. И. Кириной (Нефтяной институт), с Верховьев хребта (Якутское геологическое управление), из верховьев Колымы Б. Г. Кологорцевым (Северо-Восточное геологическое управление), с р. Вилиги к северу от Охотского моря А. С. Дагисом (Институт геологии и геофизики Сибирского отделения Академии наук СССР). Наряду с этим были учтены белемниты, описывавшиеся другими исследователями (<sup>1, 3</sup>). Что же касается предварительных определений белемнитов, приводимых во многих работах и даже фигурирующих в решениях стратиграфических совещаний, то к их использованию приходится подходить очень осторожно ввиду невозможности сравнения изучавшегося материала с нашим.

Белемниты в нижнеюрских отложениях Сибири появляются сравнительно поздно, лишь с верхов домерского яруса (табл. 1). В отложениях ярусов геттангского, синемюрского, лотарингского, плинсбахского и большей части домерского яруса нигде в Сибири и на Дальнем Востоке белемниты пока не обнаружены. Белемниты, найденные в верхнем триасе в карнийском ярусе Хараулахских гор И. С. Грамбергом и описанные Ю. Н. Поповым как *Belemnoceras darkensis* gen et sp. n., представляют специализированную ветвь и не могут рассматриваться как исходные для развития юрских белемнитов формы. В верхах домерского яруса вместе с *Amaltheus margaritatus* Montf. var. *compressa* Qu. в бассейнах Анабара и Вилюя встречаются *Passaloteuthis* и один вид *Mesoteuthis*, сходные с видами, известными в Западной Европе, и частично обитавшими в Европе ранее, чем они проникли в восточно-сибирские моря (*Passaloteuthis apicicurvata* Blainv. и *P. argillarum* Lang описаны из плинсбаха Англии).

В нижней части тоарского яруса в бассейнах Анабара, Лены и Вилюя в слоях с *Dactylioceras* spp. белемниты распространяются очень широко, будучи представлены рядом видов *Passaloteuthis*, *Nannobelus*, *Mesoteuthis* и др., частично тождественных или близких европейским видам. И здесь наблюдается более позднее проникновение в сибирские моря европейских родов и видов, указывающее, очевидно, на направление миграций из Европы в Арктический бассейн (*Nannobelus*, *Salpingoteuthis*, *Dactyloteuthis*, *Coeloteuthis*). Одновременно появляются многие виды, неизвестные за пределами

## Вертикальное распространение ниже- и среднеюрских белемнитов в Сибири

|  | Домер-<br>ная часть | Тоар, ниж-<br>няя часть | Тоар, верх-<br>няя часть | Тоар, нерас-<br>члененный | Верхний то-<br>ар — нижний<br>аален | Верхний<br>аален | Байос | Нижний бат | Верхний бат |
|--|---------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------------------|------------------|-------|------------|-------------|
| <i>Passaloteuthis apicicurvata</i> (Blainv.)         | +                   | +                       |                          |                           |                                     |                  |       |            |             |
| <i>P. aff. argillarum</i> Lang                       | +                   | +                       |                          |                           |                                     |                  |       |            |             |
| <i>P. tolli</i> (Pavl.)                              |                     | +                       |                          |                           |                                     |                  |       |            |             |
| <i>P. viluensis</i> Krimh.                           |                     | +                       |                          |                           | +                                   |                  |       |            |             |
| <i>P. subinaudita</i> Voron. (in mns)                |                     | +                       |                          |                           | +                                   |                  |       |            |             |
| <i>F. inaudita</i> Voron. (in mns)                   |                     |                         |                          | +                         | +                                   |                  |       |            |             |
| <i>P. aff. seatownensis</i> Lang                     |                     | +                       |                          |                           | +                                   |                  |       |            |             |
| <i>P. gigantoides</i> (Pavl.)                        |                     | +                       |                          |                           |                                     |                  |       |            |             |
| <i>Nannobelus janus</i> (Dum.)                       | +                   | +                       |                          |                           |                                     |                  |       |            |             |
| <i>N. pavlovi</i> Krimh.                             |                     | +                       |                          |                           |                                     |                  |       |            |             |
| <i>N. difficilis</i> Voron. (in mns)                 |                     | +                       |                          |                           |                                     |                  |       |            |             |
| <i>N. parvus</i> Voron. (in mns)                     |                     | +                       |                          |                           |                                     |                  |       |            |             |
| <i>N. aff. parvus</i> Voron. (in mns)                |                     | +                       |                          |                           |                                     |                  |       |            |             |
| <i>N. camptus</i> Voron. (in mns)                    |                     |                         |                          | +                         |                                     |                  |       |            |             |
| <i>Coeloteuthis arctica</i> Voron. (in mns)          |                     |                         |                          | +                         |                                     |                  |       |            |             |
| <i>Dactyloteuthis dolosa</i> Voron. (in mns)         |                     | +                       |                          |                           | +                                   |                  |       |            |             |
| <i>D. aff. hebetata</i> Ernst                        |                     | +                       |                          |                           |                                     |                  |       |            |             |
| <i>Salpingoteuthis tubularis</i> (Joung et Bird)     |                     | +                       | +                        |                           |                                     |                  |       |            |             |
| <i>Homaloteuthis aff. raphael</i> (Lang)             |                     | +                       |                          |                           |                                     |                  |       |            |             |
| <i>Hastites clavatus</i> (Schloth.)                  |                     |                         |                          |                           | +                                   |                  |       |            |             |
| <i>H. aff. clavatus</i> (Schloth.)                   |                     |                         | +                        |                           | +                                   | +                |       |            |             |
| <i>H. cf. neumarktensis</i> (Opp.)                   |                     |                         |                          |                           | +                                   |                  |       |            |             |
| <i>H. cf. compactus</i> Kolb                         |                     |                         |                          |                           | +                                   |                  |       |            |             |
| <i>H. cf. bergensis</i> Kolb                         |                     |                         |                          |                           | +                                   |                  |       |            |             |
| <i>H. aff. toarcensis</i> (Opp.)                     |                     | +                       | +                        |                           | +                                   |                  |       |            |             |
| <i>Rhabdobelus aff. exilis</i> (Orb.)                |                     |                         |                          |                           | +                                   |                  |       |            |             |
| <i>Rh. cf. compressus</i> (Stahl)                    |                     |                         |                          |                           | +                                   |                  |       |            |             |
| <i>Mesoteuthis aff. ilminstensis</i> (Phill.)        | +                   | +                       |                          |                           | +                                   |                  |       |            |             |
| <i>M. conoidea</i> (Opp.)                            |                     | +                       |                          |                           | +                                   |                  |       |            |             |
| <i>M. subconoidea</i> Voron. (in mns)                |                     | +                       |                          |                           |                                     |                  |       |            |             |
| <i>M. oxycona</i> (Hehl in Zieten)                   |                     | +                       |                          |                           |                                     |                  |       |            |             |
| <i>M. stimula</i> (Dum.)                             |                     | +                       |                          |                           |                                     |                  |       |            |             |
| <i>M. aequalis</i> (Opp.)                            |                     | +                       |                          |                           |                                     |                  |       |            |             |
| <i>M. laptinskajana</i> Voron. (in mns)              |                     | +                       |                          |                           |                                     |                  |       |            |             |
| <i>M. subrostriiformis</i> Voron. (in mns)           |                     | +                       |                          |                           |                                     |                  |       |            |             |
| <i>M. aff. subrostriiformis</i> Voron. (in mns)      |                     | +                       |                          |                           |                                     |                  |       |            |             |
| <i>M. janenschi</i> Ernst                            |                     |                         |                          | +                         |                                     |                  |       |            |             |
| <i>Holcobelus viligaensis</i> sp. n.                 |                     |                         |                          |                           | +                                   |                  |       |            |             |
| <i>Dicoelites bidgievi</i> sp. n.                    |                     |                         |                          |                           | +                                   |                  |       |            |             |
| <i>D. minaevae</i> sp. n.                            |                     |                         |                          |                           | +                                   |                  |       |            |             |
| <i>D. sibiricus</i> sp. n.                           |                     |                         |                          |                           | +                                   |                  |       |            |             |
| <i>D. vagt</i> sp. n.                                |                     |                         |                          |                           | +                                   |                  |       |            |             |
| <i>Megateuthis</i> (?) sp. ind. (cf. aalensis Voltz) |                     |                         |                          |                           | +                                   |                  |       |            |             |
| <i>M. aff. elliptica</i> (Mill.)                     |                     |                         |                          |                           |                                     |                  | +     | +          |             |
| <i>M. aff. quinquesulcata</i> (Blainv.)              |                     |                         |                          |                           |                                     | ?                | +     | +          |             |
| <i>Megateuthis</i> sp.                               |                     |                         |                          |                           |                                     |                  |       | +          | +           |
| <i>Cylindroteuthis aff. subextensa</i> (Nik.)        |                     |                         |                          |                           |                                     |                  |       |            | +           |
| <i>Pachyteuthis aff. subrediviva</i> (Lem.)          |                     |                         |                          |                           |                                     |                  |       |            | +           |
| <i>P. cf. cuneata</i> Gust.                          |                     |                         |                          |                           |                                     |                  |       |            | +           |

Сибири и, возможно, являющиеся эндемичными (*Nannobelus pavlovi* Krimh., *N. difficilis* Voron., *N. parvus* Voron., *Mesoteuthis subconoidea* Voron., *M. aequalis* Voron., *Passaloteuthis tolli* Pavl., *P. viluensis* Krimh., *P. subinaudita* Voron. и др.). Верхняя часть тоара (слой с *Pseudolioceras compactile* Simps.) пока слабо охарактеризована белемнитами, но, судя по анабарскому разрезу, в это время начинают преобладать *Hastites*, первые представители которых в Сибири есть и в нижнем тоаре (*H. aff. toarcensis* Opp.); исчезают *Nannobelus*; становятся редкими *Passaloteuthis*, *Dactyloteuthis* и *Mesoteuthis*.



На Лене и к востоку от нее выделяется своеобразный комплекс белемнитов, возможно также включающий тоар, хотя и не встреченный пока совместно с тоарскими аммонитами. На р. Вилиге эти белемниты обнаружены вместе с *Leioceras* (нижний аален), но стратиграфически ниже первых находок среднеюрских иноцерамов, на Лене глины с белемнитами лежат непосредственно над слоями с *Amaltheus* (домер) и вверх содержат *Leioceras* (нижний аален), на Колыме белемниты сопровождаются иноцерамами среднеюрского типа, наконец в Верхоянском хребте горизонт с белемнитами залегает над слоями с домерскими пелециподами. В рассматриваемом комплексе господствуют представители *Hastites* (*H. clavatus* Schoth. и др.), *Rhabdobelus*, еще сохраняются *Passaloteuthis*, в том числе сильно сдвленные с боков *P. inaudita* Voron. и *P. subinaudita* Voron., *Mesoteuthis* cf. *ponoidea* Opp., *Dactyloteuthis*. Вместе с тем здесь много форм, характерных для средней юры — *Holcobelus viligaensis* sp. n. с веретеновидным ростром и широкой брюшной бороздой, обломанные ростры крупных *Megateuthis* (?) sp. ind. (? cf. *aalensis* Voltz).

Найдены также в большом количестве ростры с хорошо выраженной спинной бороздой, принадлежащие к группе *Dicoelites*, до сих пор известной только из байос-бата и верхней юры южной и средней Европы, Кавказа, Индии, Индонезии, Африки и Кордильер. Следует сказать, что наши формы отличаются от типичных *Dicoelites* (*D. ex gr. meyrati* Oost.) веретеновидной формой ростров и стоят ближе к роду *Prodicoelites*, выделенному Э. Штоллеем<sup>(5)</sup> в байосе — верхней юре Европы и южной Азии. Однако по значительному развитию брюшной борозды, протягивающейся у *Dicoelites bidgievi* sp. n. от переднего конца ростра на  $\frac{3}{5}$  длины постальвеолярной части ростра, и боковому сжатию (боковой диаметр у *Dicoelites bidgievi* sp. n. 92% спинно-брюшного, у *D. minaevae* 80—81%, *D. sibiricus* sp. n. 83—92% и только у *D. vagt* sp. n. 95—103%) сибирские виды существенно отличаются и от *Prodicoelites* Stolley и, возможно, в будущем, по мере накопления материала, смогут быть выделены в самостоятельный род, а вместе с *Dicoelites* и *Prodicoelites*, быть может, в соответствии с мнением Э. Штоллея<sup>(5)</sup>, — составят и самостоятельное подсемейство.

Для сибирских *Dicoelites* характерны при малой альвеоле, занимающей у *D. bidgievi*  $\frac{1}{7}$  роста, смещение кверху ее конца (эксцентриситет  $\frac{1,3}{1}$ ), смещение к спинной стороне осевой линии и резко выраженная веретеновидная форма. Брюшная борозда у всех видов глубокая и сопровождается у *D. bidgievi* спайкой. Спинная борозда у *D. bidgievi* и *D. vagt* начинается от апикального конца и идет по всему ростру, у *D. minaevae* она наблюдается лишь в апикальной части ростра и исчезает у места наибольшего расширения ростра. У *D. bidgievi* спинная борозда, широкая и быстро переходящая в уплощение, есть только в передней части ростра вблизи альвеолы. Боковые борозды выражены хорошо, в передней части ростра переходят в уплощения.

Описываемый комплекс белемнитов, очевидно, существовал в ранне-ааленское время. Вполне возможно, что нижняя часть слоев с названными белемнитами относится к тоару (на Лене в нижней части этих слоев еще нет *Holcobelus*, *Megateuthis*? и ряда видов *Dicoelites*, но сразу же над домерскими отложениями найдены *Dicoelites bidgievi* sp. n. и *Hastites clavatus* Schloth.). Не исключено существование рассматриваемого комплекса в фациях открытого моря и одновременно с раннетоарским комплексом с *Nannobelus*, *Mesoteuthis* и др., приуроченным к прибрежным фациям на периферии Сибирской платформы. Поскольку, однако, в послыжно изученных разрезах в бассейнах Анабара и Лены *Hastites* в большом количестве появляются лишь после нижнего тоара со свойственными ему белемнитами, вероятнее рассматриваемый комплекс датировать поздним тоаром — ранним ааленом, отмечая при этом существенное отличие его от одновременных белемнитовых фаун Западной Европы и Кавказа. В этом проявилось, по-видимому, обособление бореальной провинции с конца

раннеюрской эпохи с развитием в сибирских морях предков преимущественно байосских *Holcobelus* и *Megateuthis* Европы и Кавказа и байос-батских и позднеюрских *Dicoelites* Южной Европы и Азии.

Верхнеааленские белемниты пока известны слабо. На побережье Анабарской губы вместе с *Ludwigia* собраны только *Hastites* aff. *clavatus* Schloth. Имеющиеся указания о нахождении в аалене северо-восточной Сибири *Holcobelus* ex gr. *tschegemensis* Krimh. и *H. cf. blainvillei* Voltz вследствие предварительного характера определений нуждаются в подтверждении.

В байосе и нижнем бате на Анабаре и Лене сохраняются только *Megateuthis*, и причем своеобразные мелкие формы, сходные с молодыми экземплярами отдельных видов крупных *Megateuthis*, характеризующих среднюю юру Европы. В этом нельзя не видеть следствия дальнейшего обособления бореальной провинции, где с позднего байоса, по-видимому, зарождается и эндемичная аммонитовая фауна (*Cronocephalites*, *Arctocephalites*). Что же касается сибирских *Megateuthis*, то они, вероятно, являются предками описанных В. А. Густомесовым <sup>(1)</sup> из северной части Русской равнины нижнекемловейских *Megateuthis* (*Paramegateuthis*) и также имеют брюшно-боковые бороздки, лучше выраженные чем спинно-боковые. Один вид (*Megateuthis* aff. *quinquesulcata* Blainv.), возможно, тождествен «*Mesoteuthis*» *baosicus* A. Ivan. из байоса Поволжья, бороздки в апикальной части ростра которого, как указывает А. Н. Иванова <sup>(2)</sup>, не сохранились.

С позднебатского времени в восточно-сибирских морях распространяются крупные *Cylindroteuthis* (aff. *subextensa* Nik.) и *Pachyteuthis*, найденные на Анабаре и Лене вместе с *Arctocephalites* и *Inoceramus* ex gr. *retrosus* Keys. Следует считать, что Арктический бассейн (от Гренландии до Сибири включительно) и явился родиной *Cylindroteuthinae*, в позднеюрское время заселивших моря Европы и Америки. В восточной Гренландии *Cylindroteuthis* aff. *subextensa* Nik. и *Pachyteuthis* aff. *subrediviva* Lem. указываются Л. Спэтом <sup>(4)</sup> уже в нижнем бате (в слоях с *Cronocephalites*).

Институт геологии и геофизики  
Сибирского отделения  
Академии наук СССР

Поступило  
27 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Густомесов, Г. Я. Крымгольц, Новые виды древних растений и беспозвоночных СССР, ч. II, М., 1960. <sup>2</sup> А. Н. Иванова, Тр. Нефт. инст., в. 137, Л., 1959. <sup>3</sup> Г. Я. Крымгольц, Атлас руководящих форм ископаемых фаун СССР, 8, М., 1947. <sup>4</sup> L. F. Spath, Medd. om Grönland, 87, № 7 (1932). <sup>5</sup> E. Stolley, 20 Jahresber. des Niedersächs. geol. Vereins zu Hannover, 1927.

Л. Н. КОГАРКО

# О БЕСХЛОРНОМ ШАЙРЕРИТЕ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ ЛОВОЗЕРСКОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 16 III 1961)

До настоящего времени минерал шайрерит был известен только в осадочных солевых отложениях в ассоциации с типичными минералами водного происхождения: тенардитом, гайлюсситом, тихитом, пирсонитом и др. Этот минерал был открыт В. Ф. Фошагом <sup>(1)</sup> в кернах глубокого бурения солевых отложений оз. Сёрлс в Калифорнии. Нам же удалось обнаружить шайрерит в совершенно иных условиях — в пегматите из нефелиновых сиенитов г. Аллуайв Ловозерского массива (Кольский полуостров) \*.

Таблица 1

Химический состав шайреритов  
(в процентах)

| Компонент       | Шайрерит из Ловозера | Шайрерит из Калифорнии | Искусственная двойная соль |
|-----------------|----------------------|------------------------|----------------------------|
| Na              | 37,2                 | 35,77                  | 37,50                      |
| K               | 0,06                 | 0,13                   | —                          |
| SO <sub>4</sub> | 52,08                | 50,01                  | 52,17                      |
| F               | 10,10                | 8,08                   | 10,33                      |
| Cl              | 0,02                 | 3,44                   | —                          |
| Прочие          | —                    | 1,55                   | —                          |
| Сумма           | 99,46                | 98,98                  | 100                        |

Шайрерит встречается в виде зерен и их агрегатов неправильной формы от 0,4 до 2 см диаметром; цвет минерала бледно-голубой, черта белая, блеск стеклянный; прозрачный; спайность замечена не была; перед паяльной трубкой превращается в белую фарфоровидную массу.

Шайрерит одноосный, положительный. Показатели преломления  $N_o = 1,435$ ,  $N_e = 1,439$ .

Минерал полностью, хотя и медленно, растворяется в воде. Данные химического анализа очень близки к теоретическому составу двойной соли  $Na_2SO_4 \cdot NaF$  (табл. 1). Спектральным анализом, произведенным в рентгеноспектральной лаборатории нашего института обнаружено присутствие в очень незначительных количествах Si, Al, Cu, Fe, Mg, Mn. Сравнение химических анализов шайреритов из Ловозерского массива и из соляных отложений оз. Сёрлс показывает некоторые их различия. Шайрерит из Калифорнии содержит 3,44% хлора <sup>(1)</sup>, в то время как в шайрерите из Ловозера хлора только 0,02%.

В целях диагностики шайрерита была проведена его съемка методом порошкограммы в кристаллохимической лаборатории нашего института под руководством Е. С. Макарова. Размеры межплоскостных расстояний сведены в табл. 2, в которой для сравнения приведены данные для искусственной соли  $Na_2SO_4 \cdot NaF$  <sup>(2)</sup>.

Шайрерит в Ловозерском массиве встречен в ассоциации со следующими минералами: нефелином, полевым шпатом, эгирином, рамзитом, апатитом, лампрофиллитом и виллиомитом. Он выполняет промежутки между эгирином, нефелином и полевым шпатом. Для шайрерита характерна тесная ассоциация с виллиомитом, они нередко образуют сростки.

\* Шайрерит был обнаружен в керне скважины, пробуренной экспедицией Министерства геологии и охраны недр СССР.



Таблица 2

Межплоскостные расстояния шайрерита и искусственной двойной соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$ 

| Шайрерит из Ловозера |       |   |        | Искусственная двойная соль |       | Шайрерит из Ловозера |       |   |        | Искусственная двойная соль |       |
|----------------------|-------|---|--------|----------------------------|-------|----------------------|-------|---|--------|----------------------------|-------|
| I                    | d, Å  | I | d, Å   | I                          | d, Å  | I                    | d, Å  | I | d, Å   | I                          | d, Å  |
| 8                    | 4,43  | 2 | 0,9904 | 8                          | 4,29  | 7                    | 1,44  | 5 | 0,8035 | 6                          | 1,513 |
| 9                    | 3,83  | 5 | 0,9754 | 8                          | 3,82  | 4                    | 1,384 | 6 | 0,7968 | 8                          | 1,462 |
| 9                    | 3,50  | 1 | 0,9624 | 8                          | 3,47  | 4                    | 1,352 | 3 | 0,7896 | 6                          | 1,432 |
| 3                    | 3,34  | 5 | 0,9526 | 4                          | 3,29  | 3                    | 1,332 | 4 | 0,7841 | 2                          | 1,384 |
| 10                   | 3,01  | 5 | 0,9396 | 10                         | 2,99  | 3                    | 1,313 | 4 | 0,7815 | 4                          | 1,354 |
| 10                   | 2,73  | 1 | 0,9295 | 4                          | 2,81  | 2                    | 1,285 | 4 | 0,7795 | 2                          | 1,330 |
| 9                    | 2,56  | 3 | 0,9187 | 10                         | 2,69  | 2                    | 1,264 |   |        | 2                          | 1,314 |
| 6                    | 2,41  | 2 | 0,9076 | 8                          | 2,54  | 2                    | 1,247 |   |        | 2                          | 1,265 |
| 7                    | 2,27  | 2 | 0,8970 | 4                          | 2,43  | 1                    | 1,202 |   |        | 2                          | 1,244 |
| 8                    | 2,16  | 3 | 0,8800 | 6                          | 2,26  | 5                    | 1,176 |   |        | 4                          | 1,182 |
| 3                    | 2,06  | 5 | 0,8709 | 5                          | 2,18  | 6                    | 1,157 |   |        | 4                          | 1,159 |
| 6                    | 1,95  | 1 | 0,8585 | 8                          | 2,14  | 7                    | 1,137 |   |        | 4                          | 1,139 |
| 6                    | 1,90  | 2 | 0,8534 | 2                          | 2,06  | 7                    | 1,116 |   |        | 7                          | 1,119 |
| 3                    | 1,85  | 1 | 0,8479 | 6                          | 1,95  | 7                    | 1,106 |   |        | 7                          | 1,106 |
| 5                    | 1,80  | 1 | 0,8380 | 6                          | 1,88  | 5                    | 1,085 |   |        | 4                          | 1,085 |
| 10                   | 1,75  | 1 | 0,8449 | 2                          | 1,84  | 6                    | 1,070 |   |        | 6                          | 1,070 |
| 3                    | 1,68  | 6 | 0,8279 | 2                          | 1,80  | 3                    | 1,041 |   |        | 4                          | 1,044 |
| 8                    | 1,60  | 5 | 0,8228 | 10                         | 1,74  | 3                    | 1,032 |   |        | 2                          | 1,034 |
| 3                    | 1,55  | 3 | 0,8175 | 2                          | 1,67  | 1                    | 1,020 |   |        | 2                          | 1,020 |
| 7                    | 1,51  | 4 | 0,8130 | 6                          | 1,63  | 4                    | 1,003 |   |        | 5                          | 1,003 |
| 9                    | 1,465 | 5 | 0,8057 | 7                          | 1,591 |                      |       |   |        |                            |       |

Нахождение шайрерита в пегматите нефелиновых сиенитов, при формировании которых вода играла очень заметную роль<sup>(3)</sup>, — чрезвычайно интересное явление, тем более, что этот минерал растворим в воде в обычных условиях. К сожалению, диаграмма состояния  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ — $\text{NaF}$ — $\text{H}_2\text{O}$  не изучена при высоких температурах, т. е. в тех условиях, при которых образовался минерал. Однако из ряда работ<sup>(4,5)</sup> следует, что сульфаты К и Na при высоких температурах имеют отрицательные коэффициенты растворимости. При температурах, близких к критической температуре воды, растворимость этих солей становится ничтожной в условиях давлений, близких к давлению пара чистой воды. Кривая давления пара насыщенных растворов сульфатов К и Na при высоких температурах почти совпадает с кривой давления пара чистой воды<sup>(6)</sup>. На рис. 1 приведена кривая растворимости  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в воде при различных температурах (в присутствии водяного пара<sup>(3)</sup>). Из этого рисунка видно, что, начиная с температуры 241°, растворимость  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в воде непрерывно падает и с приближением к критической точке воды становится весьма незначительной. Таким образом, в отличие от ряда солей, растворимость которых непрерывно возрастает с повышением температуры, система  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$  является системой с критическими явлениями в насыщенных растворах (типа  $P$ — $Q$ ). В области высоких температур (выше 241°) растворимость этой соли становится примерно равной растворимости кварца<sup>(3)</sup>. Опыты Мори<sup>(7)</sup> показали, что при температуре 500° и давлениях водяного пара вплоть до 1000 ат. растворимость  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  составляет 0,43%. Относительно  $\text{NaF}$  можно сказать то же самое, хотя растворимость  $\text{NaF}$  в условиях высоких температур изучена гораздо хуже. Опыты Мори и Чена<sup>(8)</sup> показали, что  $\text{NaF}$  при температурах 374, 400; 500 и 600° даже при давлениях водяного пара в 1000 ат. практически не растворяется, в отличие от  $\text{NaCl}$ , который в этих условиях, по данным Кивила<sup>(9)\*</sup>, полностью растворим. Итак, компоненты, из которых состоит минерал шайрерит, вполне устойчивы при высоких тем-

\* Из этого следует, что замена F на Cl сильно понижает устойчивость натриевой соли в присутствии водяного пара. Может быть, именно с этим связано отсутствие хлора в шайрерите из Ловозерского массива.



пературах в присутствии водяного пара. Нет оснований думать, что двойная соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$  будет вести себя по-иному, так как ее составляющие не образуют новых комплексов в расплаве чистой соли, а тем более в водных растворах. Судя по плавному максимуму на диаграмме плавкости  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ — $\text{NaF}$ <sup>(10)</sup>, соединение  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$  полностью диссоциировано в расплаве (рис. 2).

Исходя из изложенного выше, можно считать, что шайрерит, так же как и виллиомит<sup>(11)</sup>, вполне устойчив при высоких температурах в присутствии водяного пара. Трудно точно указать время выделения этого минерала, ясно только, что он кристаллизовался позднее нефелина, эгирина, полевого шпата. Он мог выделяться из расплава, сильно обогащенного натрием и летучими компонентами, на последних стадиях кристаллизации в условиях относительно высокого потенциала воды. То, что в шайрерите сера находится в шестивалентном состоянии, свидетельствует о его кристаллизации в условиях высокого окислительного потенциала. Не исключено, что шайрерит, так же как и виллиомит, образовывался в флюидную стадию. С понижением температуры этот минерал, так же как и виллиомит, оказывался неустойчивым и растворялся. Об этом говорят часто встречающиеся пустоты в породах (элатолиты), по-видимому, являющиеся структурами выщелачивания этих минералов<sup>(12)</sup>. Оба эти минерала — шайрерит и виллиомит — неустойчивы в гидротермальную стадию и могли сохраниться только в местах, не подвергавшихся низкотемпературному гидротермальному метаморфизму.

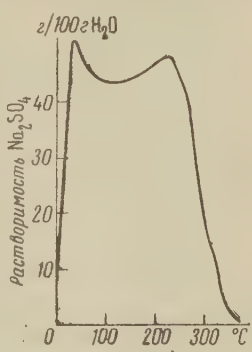


Рис. 1

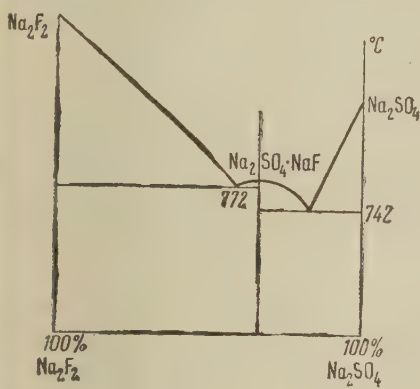


Рис. 2

Шайрерит же из Калифорнии образовывался в совершенно иных условиях; он кристаллизовался из водной системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  —  $\text{NaF}$  —  $\text{NaCl}$  —

$\text{H}_2\text{O}$ <sup>(13)</sup> при низких температурах в результате испарения воды. В заключение статьи автор выражает благодарность В. И. Герасимовскому за ценные советы и постоянное внимание к работе.

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР

Поступило  
13 III 1961

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> W. F. Foshag, Am. mineralogist, 1931. <sup>2</sup> В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, М., 1957. <sup>3</sup> К. А. Власов, М. В. Кузьменко, Е. М. Еськова, Ловозерский щелочный массив, Изд. АН СССР, 1959. <sup>4</sup> W. C. Schroe-der, A. Gabriel, E. P. Partridge, J. Am. Chem. Soc., 57, № 9 (1935). <sup>5</sup> H. S. Bo-oth, R. M. Bidwell, J. Am. Chem. Soc., 72, № 6 (1950). <sup>6</sup> М. И. Равич, Тр. Чет-вертого совещ. по экспериментальн. минерал. и петрогр., в. 1 (1951). <sup>7</sup> G. W. Morey, S. M. Hesselgesser, Econ. Geol., 46, № 8 (1951). <sup>8</sup> G. W. Morey, W. T. Chen, J. Am. Chem. Soc., 78, № 17 (1956). <sup>9</sup> N. B. Keevil, J. Am. Chem. Soc., 64, № 4 (1942). <sup>10</sup> С. Мукимов, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 12, (1940). <sup>11</sup> Л. Н. Когар-ко, Геохимия, № 1 (1961). <sup>12</sup> В. И. Герасимовский, ДАН, 32, № 7 (1941). <sup>13</sup> H. W. Foote, S. F. Schairer, J. Am. Chem. Soc., 52, № 11 (1935).

Б. М. ВЛАДИМИРОВ и В. Н. ЗНАМЕРОВСКИЙ

## КИМБЕРЛИТОВАЯ ТРУБКА НА ЮГЕ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 17 IV 1961)

Летом 1959 г. в пределах южной окраины Сибирской платформы нами была обнаружена трубка взрыва, выполненная слюдяной кимберлитовой брекчией. Факт находки здесь кимберлитов имеет большое практическое значение и, видимо, кладет конец многолетним спорам об источниках алмазов в четвертичных и юрских (?) отложениях юга Сибирской платформы, склоняя чашу весов в пользу гипотезы М. М. Одинцова<sup>(3)</sup>, настаивавшего на поисках кимберлитов здесь с 1955 г.

Трубка «Южная» расположена на левом берегу р. Белой Зимы, в 2 км ниже ее истока. Вмещающие породы представлены докембрийскими филлитовидными сланцами и песчаниками. Последние слабо метаморфизованы и смяты в складки. В 8—10 км юго-западнее кимберлитовой трубки имеет место региональный разлом северо-западного простиранья. Зона разломов этого плана контролирует в районе развитие щелочных (нефелиновые сиениты, ийолиты, мельтейгиты) и ультраосновных (пикритовые порфириты, альнэиты) пород.

По предварительным данным, трубка имеет форму овала, длинная ось которого равна 350 м, а короткая 270 м. Выполняющий ее материал представлен грубообломочной брекчией, состоящей существенно из вмещающих пород и реже роговиков, слюдяных сланцев, диабазов и пикритов. Из минералов в брекчии встречаются довольно крупные кристаллы слюды и магнетита. Внутри трубки, в ее южном и северо-западном участках, имеются два столба, сложенных слюдяной кимберлитовой брекчией. Оба столба имеют округлые очертания в плане. Большой диаметр южного столба равен 40 м, а северо-западного 100 м.

Макроскопически слюдяная кимберлитовая брекчия имеет голубоватосерый цвет и брекчиевую текстуру. Состоит она из обломков пород и минералов, сцементированных слюдяным кимберлитом.

Среди обломков пород отмечаются всевозможные сланцы, роговики, серпентиниты, слюдисто-серпентиновые породы, диабазы, сиениты, пироксениты, ороговикованные песчаники, кварциты и существенно карбонатные породы. Из минералов среди обломочного материала встречаются магнетит, моноклинные пироксены и роговые обманки.

Содержание обломочного материала колеблется в отдельных образцах от 5 до 30%. Размеры обломков варьируют от нескольких миллиметров до 20 см. Связующий обломки пород и минералов кимберлит имеет явно порфировую структуру. Среди вкрапленников преобладает темно-коричневая слюда и серпентинизированный оливин. Довольно часто отмечаются черный и голубоватый магнетит, ярко-зеленый хромдиопсид и реже авгит.

Основная масса состоит из агрегата серпентина и карбоната, пропитанных криптомикроскопическими выделениями рудных минералов. Из других минералов отмечены хромит, ильменит, розовый и красно-бурый гранат с  $N'_g = 1,780$ , апатит, перовскит, пирит, циркон.

При изучении слюдяного кимберлита под микроскопом устанавливается, что фенокристаллы слюды, серпентинизированного оливина и хромдиопсида погружены в основную микролитовую массу, состоящую из этих же минералов, в сильной степени серпентинизированных и карбонатизированных. Все это сцементировано агрегатом серпентина и карбоната. На долю фенокристаллов приходится 40% объема породы, а на долю основной массы 60%.

Слюда является наиболее распространенным минералом породы. Она занимает 15—18% ее общего объема и 34—40% объема всех фенокристаллов. Размеры ее изменяются от 0,2 до 40 мм, но наиболее часто встречаются кристаллы размером 1,0—1,5 мм. Под микроскопом слюда имеет бурый цвет по  $N_g$  и желтовато-бурый и иногда бесцветный по  $N_p$ . Довольно часто встречаются зональные кристаллы, в которых ядра имеют двупреломление, равное 0,045, а края 0,050. Однако встречается и обратная зональность. Данный факт отмечался П. А. Вагнером для слюд из кимберлитов Южной Африки. Судя по углу оптических осей, равному  $10^\circ$ , и показателю преломления  $N'_g = 1,618$ , минерал может быть отнесен к флогопиту. Характерной особенностью большинства кристаллов являются ярко выраженные следы деформации. Как правило, удлинённые призматические зерна изогнуты, а концы их расщеплены. Деформация влияет на оптические свойства минерала: в участках перегибов появляется волнистое погасание и уменьшается величина двупреломления. Величина двупреломления уменьшается и при гипергенном разложении слюды.

Флогопит занимает значительный объем и среди основной массы породы (до 10%). Здесь кристаллы имеют хорошо ограненные формы и очень мелкие размеры (0,01—0,001 мм), при этом они в сильной степени замещены кальцитом и рудными минералами. В некоторых участках наблюдается субпараллельное расположение мелких лейсточек флогопита.

Измененный оливин занимает 14—16% объема породы и образует как фенокристаллы, так и мелкие кристаллики в основной массе. Размеры фенокристаллов достигают 10 мм, а микролитов 0,3 мм. Строение псевдоморфоз очень напоминает таковое в якутских кимберлитах: 80—90% сложено волокнистым и пластинчатым серпентином, 10—15% кальцитом и 0,2—1,0% — магнетитом. Обычно длинные волокна серпентина разбивают зерно в виде сетки на большое количество клеток, которые внутри выполнены пластинчатым серпентином, замещающимся в некоторых случаях кальцитом и магнетитом. В шлифе серпентин совершенно прозрачен или чуть желтоват, обладает низким двупреломлением и показателем преломления, равным 1,650.

Пироксены редко образуют крупные фенокристаллы, они чаще присутствуют в основной массе в виде мелких (0,01—0,2 мм) призмочек. Общее содержание их в породе колеблется от 8 до 12%. Крупные кристаллы пироксенов часто имеют закругленные очертания и окружены келифитовой каймой. Последняя неполяризует или поляризует слабо. Иногда можно наблюдать, что материал каемки состоит из агрегата карбонатов слюдистых и рудных минералов. Среди рудных минералов ведущая роль принадлежит, по-видимому, ильмениту и перовскиту, поскольку келифитовые каемки лейкоксенизированы. Подобное аморфное лейкоксенизированное вещество в значительных количествах встречается и среди основной массы породы. Судя по углу оптических осей ( $2V = 66—70^\circ$ ), двупреломлению ( $N'_g - N'_p = 0,022—0,030$ ), и показателю преломления ( $N'_g = 1,702—1,710$ ) часть пироксенов относится к авгиту и часть к диопсиду.

Хромдиопсиды присутствуют в породе чаще как крупные (до 1 см) вкрапленники. Они обладают ярко-зеленым цветом и хорошей пинакоидальной спайностью. Оптические свойства их аналогичны не хромсодержащим диопсидам. Количественный спектральный анализ, выполненный А. И. Черненко, показывает, что содержание  $Cr_2O_3$  в них колеблется от 1,36



до 1,5%. Кроме того, в их составе присутствует  $\text{Na}_2\text{O}$  (до 2%). Последний входит, видимо, в состав жадеитового компонента, что характерно для кимберлитовых хромдиопсидов Южной Африки (4).

Магнетит присутствует в породе как в форме крупных кристаллов, так и в форме обломков и пылевидных выделений среди основной массы. Крупные обломки и кристаллы достигают размеров 1,5 см и по цвету разделяются на черные и голубоватые разности. Вещественный состав магнетитов еще не анализирован. В объемном отношении на долю магнетита приходится 3—5%.

Роговые обманки встречаются редкими зернами, обладающими сравнительно большими размерами (до 3 мм). Цвет минерала зеленовато-бурый. Схема адсорбции:  $N_g$  зеленовато-бурый,  $N_p$  желтовато-зеленый,  $2V = 6-8^\circ$ . Часто роговые обманки включают кристаллы пироксенов, апатита, кальцита и флогопита. Вокруг роговых обманок, как и вокруг пироксенов, наблюдаются келифитовые каймы.

Апатит встречается в породе в значительных количествах — до 10%. Он бывает включенным в пироксенах, роговых обманках и в основной массе.

Ильменит встречается как акцессорный минерал и образует мелкие кристаллы среди основной массы.

Сравнение петрографических особенностей и минерального состава слюдяной кимберлитовой брекчия из трубки «Южной» с кимберлитами других районов показывает, что довольно близкие аналоги ее имеются в Южной Африке — Вимблдон (4); в Северной Америке — округ Кентукки, штат Нью-Йорк (4), рудник Арканзас (В. С. Соболев), Квебек (5).

Характерной особенностью кимберлитов этих районов, так же как и слюдяной кимберлитовой брекчия из трубки «Южная», является практическое отсутствие пироба и незначительное содержание ильменита. Кимберлиты, в которых пироб практически отсутствует, довольно часто встречаются и в Якутии (трубки «Молодежная», «Аэромагнитная», «Полярная», «Фестивальная», «Якутская», «Аэросъемочная», «Веселая», «Искорка»).

Очень близок к кимберлиту трубки «Южная» слюдяной кимберлит трубки «Загадочная» из Якутской АССР (1). Отличие заключается в том, что в последней есть пироб.

Таблица 1

Химический состав слюдяной кимберлитовой брекчия трубки «Южной» и кимберлитов Северной Америки, Конго и Якутии

| Оксид                   | № 1     | № 2     | № 3     | № 4     | № 5     | № 6     |
|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $\text{SiO}_2$          | 31,18   | 26,34   | 29,78   | 29,45   | 31,70   | 22,86   |
| $\text{TiO}_2$          | 3,38    | 1,10    | 0,12    | 0,81    | 0,60    | 2,98    |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 4,98    | 7,70    | 7,11    | 8,92    | 4,04    | 3,78    |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 5,35    | 8,55    | 4,21    | 4,58    | 4,64    | 4,79    |
| $\text{FeO}$            | 6,68    | 4,66    | 1,14    | 1,17    | 2,25    | 5,32    |
| $\text{MnO}$            | 0,16    | 0,28    | 0,03    | 0,04    | —       | 0,17    |
| $\text{MgO}$            | 18,09   | 16,67   | 16,51   | 13,65   | 16,63   | 14,58   |
| $\text{CaO}$            | 9,68    | 19,07   | 17,86   | 17,43   | 18,83   | 22,24   |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 1,27    | 0,16    | 1,49    | 1,13    | 0,10    | 0,33    |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 2,01    | 1,96    |         |         |         | 1,52    |
| $\text{H}_2\text{O}$    | 0,28    | 0,22    | 0,10    | 0,85    | —       | 1,65    |
| П. п. п.                | 2,35    | 10,12   | 2,46    | 1,48    | 20,80   | 3,42    |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 0,20    | 0,14    | 0,09    | 0,10    | —       | 0,06    |
| $\text{CO}_2$           | 14,15   | 3,10    | 13,91   | 12,71   | не опр. | 14,84   |
| S                       | не опр. | не опр. | 4,77    | 7,94    | не опр. | не опр. |
| $\text{P}_2\text{O}_5$  | 0,41    | не опр. | не опр. | не опр. | не опр. | 1,32    |
| Σ . . . . .             | 100,17  | 100,07  | 99,58   | 100,26  | 99,59   | 99,86   |

Примечание. № 1 — слюдяная кимберлитовая брекчия из трубки «Южной», 1959 г., аналитик Т. А. Лахно; № 2 — слюдяная кимберлитовая брекчия из трубки «Южной», 1959 г., аналитик Т. А. Лахно; № 3 — слюдяной кимберлит из трубки «Загадочная», Якутия, по (1); № 4 — кимберлит из трубки «Ленинградская», Якутия, по (1); № 5 — кимберлит, Конго, Бушимае, по (2); № 6 — слюдяной кимберлит, Квебек (Северная Америка), по (5).



Химический состав слюдяной кимберлитовой брекчии трубки «Южной» также обнаруживает большое сходство с кимберлитами из перечисленных выше районов (табл. 1).

Восточно-Сибирский геологический институт  
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило  
28 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. П. Бобриевич, Н. А. Курылева, Тр. Якутск. фил. АН СССР, сборн., 4 (1959). <sup>2</sup> Л. Каэн, Геология Бельгийского Конго, ИЛ, 1958. <sup>3</sup> М. М. Одинцов, Тр. Вост.-Сиб. фил. СО АН СССР, в. 14, сер. геол., Иркутск, 1958. <sup>4</sup> P. A. Wagner, The Diamond Fields of Southern Africa, Transvaal, Leader, Johannesburg, 1914. <sup>5</sup> K. D. Wat'son, Am. Min., 40, 7 (1955).

В. А. ЗАБЕЛИН

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОПАЛОВ И ОПАЛСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫМ МЕТОДОМ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 17 III 1961)

Изучение опалсодержащих пород представляет актуальную задачу ввиду возможности широкого использования их в промышленности и строительной практике. Недостаточная изученность указанных пород обусловлена отчасти недостаточностью старых методов геохимического исследования, применяемых для изучения пород. В связи с этим представляет интерес использовать для характеристики пород современные методы физико-химического исследования, в частности адсорбционно-структурный метод исследования пористых тел по изотермам сорбции паров (<sup>1</sup>). Вместе с тем сравнение структур опаловых пород и их искусственных аналогов — силикагелей и силикааломогелей, широко изучаемых в настоящее время адсорбционно-структурным методом, — может открыть широкие возможности в изучении генезиса опаловых пород.

В настоящей работе приводятся результаты исследования опалов и различных типов опалсодержащих пород с помощью указанного метода.

Каменный материал, имевшийся в распоряжении автора, в основном представлен опоками, диатомитами и трепелами из месторождений Среднего и Нижнего Поволжья. Для сравнения были взяты трепел и опока Зикеевского месторождения Брянской области, опалы коры выветривания Южного Урала и Закарпатья, а также технические продукты — силикагели нескольких марок.

Измерение изотерм проводилось на вакуумной сорбционной установке с 4 кварцевыми пружинными весами. Чувствительность весов составляла  $2 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-6}$  г. Для исследования брались навески образцов в 50—100 мг. Исследовалась сорбция паров воды и бензола. Измерение изотерм проводилось несколько раз от глубокого вакуума до давления насыщенных паров ( $p_s$ ) и обратно. Изотермы сорбции строились в координатах: величина сорбции в ммол/г — относительное давление паров  $p/p_s$ .

Изотермы сорбции паров имеют S-образную форму, характерную для сорбентов, в которых сорбция сопровождается капиллярной конденсацией паров в мельчайших порах тел. По общему характеру изотермы сорбции паров довольно сходны у светлых опок, трепелов, диатомитов и крупнопористых силикагелей. Для них характерен довольно крутой подъем адсорбционной ветви изотермы в области малых относительных давлений (до 0,1—0,15), переходящий затем в почти прямолинейный участок полимолекулярной адсорбции, завершающийся в области высоких относительных давлений (с 0,65—0,7) новым резким подъемом, вызываемым капиллярной конденсацией. Для изотерм всех образцов, кроме диатомитов, характерна широкая петля сорбционного гистерезиса. Изотермы изученных диатомитов гистерезиса практически не обнаруживают.

У большинства опалов, как и образцов мелкопористого силикагеля, процесс капиллярной конденсации начинается при более низких относительных давлениях и практически завершается задолго до насыщения. Это свидетельствует о наличии в образцах преимущественно микропор, капил-

лярная конденсация в которых происходит уже при низких относительных давлениях. Исключение составляет образец опала № 20, имеющий, по-видимому, более крупные поры, входы в которые осуществляются через довольно узкие щели. На такую форму пор указывает чрезвычайно широкая петля сорбционного гистерезиса, весьма характерная для таких «бутылко-образных» пор.

На наличие большого количества микропор в исследованных образцах указывают изотермы сорбции паров темными плотными опоками (образцы №№ 7 и 8).

Характерные для каждого типа пород изотермы сорбции паров воды приведены на рис. 1.

Таблица 1

| № обр. | Порода            | Место взятия пробы                  | Плотность, г/см³ |        | Удельн. объем, см³/г |            | Наибол. вероятн. радиус пор, А | Удельн. поверхность, м²/г |        |
|--------|-------------------|-------------------------------------|------------------|--------|----------------------|------------|--------------------------------|---------------------------|--------|
|        |                   |                                     | кажущ.           | истин. | переходн. горы       | макро-поры |                                | вода                      | бензол |
| 1      | Опока (№121)*     | с. Каменный-Яр Сталинградской обл.  | 1,13             | 2,323  | 0,268                | 0,18       | 42                             | 95                        | 95     |
| 2      | Опока (№84)*      | с. Золотое Саратовской обл.         | 1,35             | 2,384  | 0,082                | 0,23       | 28                             | 115                       | 45     |
| 3      | Опока (№27)*      | г. Вольск Саратовской обл.          | 1,11             | 2,333  | 0,150                | 0,32       | 32                             | 100                       | —      |
| 4      | Опока (№108)*     | г. Саратов                          | 1,35             | 2,369  | 0,100                | 0,22       | 22                             | 80                        | 60     |
| 5      | Опока (№11)*      | ст. Привольская Саратовской обл.    | 1,29             | 2,399  | 0,098                | 0,26       | 24                             | 80                        | 60     |
| 6      | Опока             | г. Саратов, Лысая гора              | 1,19             | 2,239  | 0,227                | 0,17       | 33                             | 105                       | —      |
| 7      | Черная опока      | г. Саратов, Октябрьское ущелье      | 1,82             | 2,217  | 0,057                | 0,04       | 23                             | 80                        | —      |
| 8      | Темно-серая опока | г. Саратов, Лысая гора              | 1,75             | 2,254  | 0,064                | 0,06       | 14                             | 125                       | —      |
| 9      | Опока             | То же (периферич. часть, № 8)       | 1,07             | 2,288  | 0,142                | 0,36       | 23                             | 110                       | —      |
| 10     | Опока             | г. Саратов                          | 1,26             | 2,311  | 0,202                | 0,16       | 33                             | 95                        | 95     |
| 11     | Опока             | с. Зикеево Брянской обл.            | 1,14             | 2,227  | 0,160                | 0,27       | 29                             | 115                       | —      |
| 12     | Спонголит (опока) | г. Серафимович Сталинградской обл.  | 1,20             | 2,324  | 0,211                | 0,19       | 32                             | 130                       | 115    |
| 13     | Трепел            | с. Песчанка Саратовской обл.        | 1,06             | 2,276  | 0,082                | 0,42       | —                              | 90                        | 55     |
| 14     | Трепел            | г. Саратов, Октябрьское ущелье      | 1,04             | 2,300  | 0,120                | 0,51       | —                              | 105                       | 50     |
| 15     | Трепел            | с. Зикеево Брянской обл.            | 0,99             | 2,302  | 0,164                | 0,41       | —                              | 125                       | 130    |
| 16     | Диатомит          | г. Сengiлей Ульяновской обл.        | 0,73             | 2,180  | 0,037                | 0,87       | —                              | 70                        | 30     |
| 17     | Диатомит          | ст. Балашейка Куйбышевской обл.     | 0,91             | 2,298  | 0,049                | 0,62       | —                              | 90                        | 40     |
| 18     | Диатомит          | ст. Барыш Ульяновской обл.          | 0,91             | 2,313  | 0,039                | 0,63       | —                              | 75                        | —      |
| 19     | Диатомит          | г. Инза Ульяновской обл.            | 0,67             | 2,175  | 0,036                | 0,99       | —                              | 70                        | —      |
| 20     | Опал              | Южный Урал, севернее г. Орска       | 1,75             | 2,149  | —                    | 0,01       | —                              | 18                        | 20     |
| 21     | Опал              |                                     | 2,15             | 2,270  | 0,006                | 0,02       | 12                             | 40                        | 15     |
| 22     | Опал              |                                     | 1,99             | 2,090  | 0,004                | 0,02       | 13                             | 5                         | —      |
| 23     | Опал              |                                     | 2,13             | 2,280  | 0,007                | 0,02       | 13                             | 60                        | —      |
| 24     | Опал              | Район г. Мукачево Закарпатской обл. | 2,04             | 2,186  | 0,007                | 0,02       | 13                             | 60                        | —      |
| 25     | Силикагель КСК    |                                     | 0,83             | 2,150  | 0,727                | 0,03       | 51                             | 135                       | —      |
| 26     | Силикагель КСМ-I  |                                     | 1,69             | 1,858  | 0,027                | 0,02       | 12                             | 500                       | —      |
| 27     | Силикагель КСМ-II |                                     | —                | —      | —                    | —          | 19                             | 260                       | —      |
| 28     | Гиалит            | Южный Урал                          | 2,12             | 2,13   | —                    | —          | —                              | 2,8                       | 1,9    |

\*Образец из коллекции опок Института химии при Саратовском университете. Номер в скобках соответствует номеру этого образца в коллекции (\*).

Для всех образцов опалов и опаловых пород на изотермах сорбции паров воды наблюдалось необратимое поглощение некоторого количества паров, проявлявшееся в смещении сорбционной ветви изотермы при повторной сорбции. Была обнаружена непосредственная связь этого явления с капиллярной конденсацией паров воды в образце, а именно: необратимая сорбция наблюдалась только при наличии капиллярной конденсации. Механизм этого явления обязан, вероятно, действию сил сжатия скелета сорбента, возникающих при заполнении микрокапилляров.

Изотермы сорбции позволили характеризовать пористую структуру и оценить величины удельных поверхностей исследованных образцов опалов и опалсодержащих пород (табл. 1).

Оценка величин удельных поверхностей, проводившаяся методом БЭТ, показала достаточно высокие величины поверхностей, доходящие у некоторых опок и трепелов до 130 м² на 1 г породы. Величины удельных поверхностей, найденные по изотермам сорбции паров бензола, несколько меньше

по сравнению с сорбцией паров воды; последнее указывает на наличие в породах некоторого количества так называемых ультрамикропор, т. е. пор, которые доступны для сорбции паров воды, но недоступны по размеру для сорбции более крупных и менее активных молекул бензола.

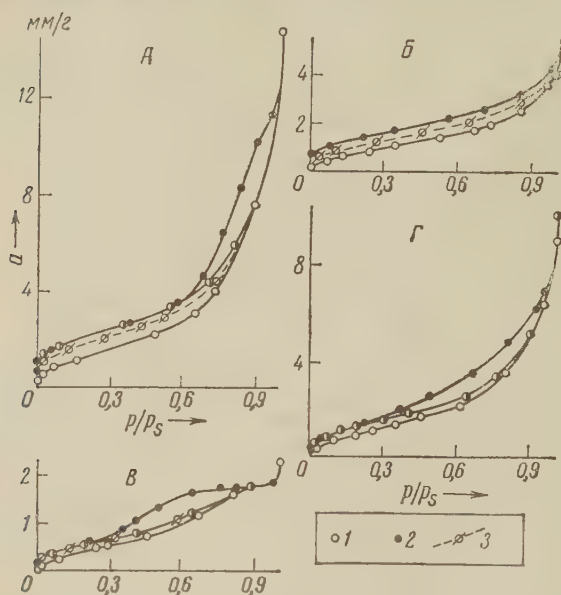


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды опаловыми породами. 1 — адсорбция, 2 — десорбция, 3 — адсорбционная ветвь изотермы повторной адсорбции, полученная после длительной откачки образца. А — опока № 3, Б — диатомит № 16, В — опал № 21, Г — трепел № 13

Преимущественные радиусы пор опок при оценках по изотермам находятся около 25—40 Å. Диатомиты обладают значительными количествами макропор (пор с радиусом более 300 Å). В опалах преобладают микропоры ( $r < 20$  Å) при весьма незначительных количествах переходных пор и макропор. Непористым образцом оказался гялит № 28. На рис. 2 приведены кривые распределения объема пор по их радиусам для образцов опаловых пород, позволяющие наглядно сравнить пористые структуры этих тел.

Были сравнены структуры периферических и центральных частей для одних и тех же образцов опок (образцы №№ 8 и 9). Более плотные темные центральные части имеют микропористую структуру, по-видимому, с некоторым количеством «бутылкообразных» пор; объемы макропор и пор переходных радиусов невелики. Периферические светлые части изученных образцов имеют большую пористость со значительным количеством крупных пор (рис. 3, табл. 1). Если такие различия в пористости связывать с условиями образования породы, то надо полагать, что центральная часть формировалась в условиях значительного сжатия по сравнению с периферической частью образца. Это наводит на мысль, что темные плотные опоки образовывались в условиях значительного давления окружающей среды, что и привело к сильному сжатию геля кремнезема и образованию микропористой структуры породы. Более рыхлые крупнопористые трепелы и светлые опоки фор-

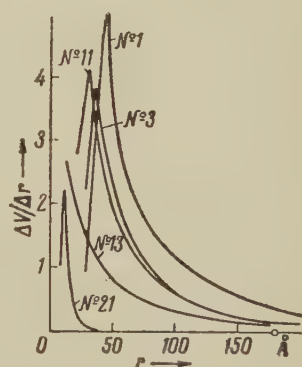


Рис. 2. Кривые распределения объема пор опаловых пород по их радиусам  $((\text{см}^3/\text{г} \cdot \text{Å}) \cdot 10^3)$



мировались, видимо, в условиях меньшего внешнего давления, что наложило свой отпечаток на их пористую структуру. Значительному внешнему давлению в процессе формирования геля обязана, по-видимому, и «бутылкообразная» структура пор некоторых опалов (образец № 20).

Обнаруживаемое адсорбционно-структурным методом в опалах наличие внутренних неоднородностей (пор), меньших размеров, чем длина световой волны (табл. 1), и вызывает, по-видимому, рассеяние световых лучей, обуславливающее явление опалесценции у благородных опалов, объяснение которого до сих пор вызывало некоторые затруднения.

Дальнейшее более глубокое применение адсорбционно-структурного метода к исследованию структуры пористых пород может оказать несомненную пользу в деле изучения вопросов образования и возможностей практического использования этих пород.

В заключение автор приносит глубокую благодарность профессору В. С. Васильеву и С. И. Сорокину за внимание к настоящей работе.

Научно-исследовательский институт  
механики и физики  
при Саратовском государственном университете

Поступило  
25 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. В. Киселев, Вестн. Московск. унив., 11, 111 (1949). <sup>2</sup> С. М. Раховская, Диссертация, Саратовский гос. унив., 1958. <sup>3</sup> В. Т. Быков, Сорбционные свойства и структура отбеливающих земель, Владивосток, 1953.

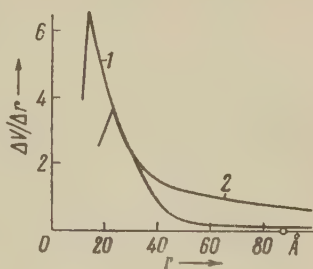


Рис. 3. Распределение объема пор по их радиусам для образца опалы № 8 (1) и его периферической части (2) (образец № 9)

П. В. ЗАРИЦКИЙ

## СУЛЬФИДНЫЕ КОНКРЕЦИИ УГЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ДОНБАССА И МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ФОРМА ДИСУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 17 III 1961)

Как известно, донецкие угли в массе своей относятся к многосернистым, причем сернистость их обусловлена в основном присутствием колчеданной серы. Выделения сульфидов железа характерны также и для вмещающих угли песчано-глинистых и карбонатных пород (<sup>1</sup>, <sup>4</sup>, <sup>9</sup>, <sup>11</sup>) и др.).

Весьма распространенной формой нахождения серного колчедана в угленосных отложениях являются описываемые здесь конкреционные образования. Стяжения сульфидов в углях развиты в виде небольших уплощенных, лепешковидных, реже изометричных тел и конкреционных прослоев мощностью в 0,1—5,0 см при значительной иногда протяженности (десятки и даже сотни метров). Широко распространены также псевдоморфозы по растительным остаткам. Структура конкрециеобразующего сульфида может быть различной даже для отдельных частей одной и той же конкреции — от пелитоморфной до крупнозернистой. Размер зерен, как правило, увеличивается к периферии. Текстура массивная, местами с реликтами фитогенной структуры. Нередко наблюдается перекристаллизация колломорфных концентрически зональных стяжений. Обычным является также присутствие тех или иных (иногда весьма значительных) количеств сульфидов железа в карбонатных угольных почках (<sup>9</sup>). Изучение карбонатно-сульфидных конкреций в полированных шлифах обнаруживает сложное взаимоотношение карбонатов и серного колчедана и замещение ими растительных остатков с сохранением клеточного строения последних.

При наличии карбонатных конкреций, развитых преимущественно в верхней части пласта угля, сульфидные стяжения локализуются в средней и нижней частях его. При этом наблюдается постепенное обогащение карбонатных угольных почек сульфидами железа по мере удаления от кровли пласта.

Согласное со слоистостью угля залегание, парагенезис с карбонатами, высокая степень сохранности клеточного строения растительных остатков, минерализованных  $\text{FeS}_2$ , — все это свидетельствует о раннедиагенетическом образовании сульфидов железа. Для образования  $\text{FeS}_2$  необходимыми условиями являются наличие  $\text{H}_2\text{S}$  и железа в растворенном состоянии. Сероводород в торфянике накапливался в результате деятельности десульферирующих бактерий или же вследствие раскисления в диагенезе сульфат-ионов органическим веществом (<sup>22</sup>), а растворы железа вносились в торфяник извне.

Наличие конкреций смешанного карбонатно-сульфидного состава и наблюдаемые возрастные взаимоотношения карбонатов и  $\text{FeS}_2$  указывают на то, что процессы образования серного колчедана и карбонатов не просто предшествовали друг другу, а в течение известного периода протекали одновременно, перекрывались во времени, возможно сначала с преобладанием первого, затем — второго. Так как инфильтрация бикарбонатных растворов в торфяник происходила сверху, со стороны осадков кровли (<sup>8</sup>, <sup>9</sup>), то вполне естественно, что карбонатные конкреции сконцентрированы именно в верх-

ней части пласта. По мере удаления от кровли возрастает влияние  $\text{H}_2\text{S}$  — здесь образовывались преимущественно сульфиды железа. Переход между этими зонами осуществлялся постепенно, что обусловило возникновение конкреций промежуточного карбонатно-сульфидного состава. Здесь подтверждается мнение Н. М. Страхова<sup>(15)</sup>, согласно которому в случае обогащения растворов  $\text{CaCO}_3$  железо переходит в осадок главным образом в виде сульфида.

Как известно, интенсивность образования  $\text{FeS}_2$  в торфяниках возрастает по мере усиления влияния моря (привнос и редукция сульфат-иона). Это положение хорошо согласуется с геологией Донецкого бассейна — морская кровля большинства угольных пластов и увеличение содержания  $\text{FeS}_2$  в углях в северо-восточном направлении, откуда трансгрессировало море ((<sup>1, 11, 14, 19</sup>) и др.).

В породах кровли угольных пластов и надугольной части циклов осадконакопления сульфиды железа также пользуются значительным распространением, в том числе и в виде небольших (до 3—5 см) стяжений уплощенной или неправильной формы.

Желваки сульфидов железа небольших размеров (1—5 см) и неправильной формы развиты и в породах почвы, подпочвы и прослоев в угле (<sup>9</sup>). Периферические части сульфидных конкреций иногда имеют радиально-лучистое строение.

Спектроскопически в стяжениях серного колчедана установлено присутствие ряда химических элементов: Al, Si, Ca, Mg, Mn, V, Cr, Ni, Co, Ti, Cu, Pb, Zn, As, Sb, Mo, Ba, Sr. Вероятно допустить, что Ni, Co, отчасти Mn изоморфно замещают Fe в решетке минерала. Небольшие количества As и Sb в отдельных образцах — явление обычное для  $\text{FeS}_2$  (<sup>2, 6</sup>). Присутствие Cu, Zn, Pb следует объяснить наличием в массе сульфида железа тонкодисперсных механических включений халькопирита, сфалерита, галенита, что в отношении первых двух минералов подтверждено нами при микроскопическом изучении полированных шлифов. Примеси Al, Si, Ti, Ca, Mg, Ba, Sr, отчасти Mn связаны с терригенным материалом и карбонатами. Остается неясной форма нахождения Mo, V, Cr. Возможно, источником этих элементов является примесь глинистого материала, так как наличие их отмечено именно в сульфидных конкрециях, развитых в породах кровли или почвы угольных пластов.

Вопрос об отнесении выделений серного колчедана в осадочных породах к пириту или марказиту либо обходился исследователями, либо в конкретных случаях решался недостаточно обоснованно. Обычно речь идет о «серном колчедане» или «сульфиде железа» ((<sup>1, 4, 19</sup>) и др.), в других случаях — о «пирите» или «марказите» ((<sup>1, 3, 5, 10, 13</sup>) и др.) без приведения каких-либо или достаточно убедительных доказательств именно такой минералогической формы дисульфида железа. Критерием для отнесения серного колчедана к марказиту некоторые авторы считают несколько отличную от типичной для пирита, более бледную окраску или структурные особенности выделений  $\text{FeS}_2$ . Так, желтовато-серый цвет серного колчедана в отраженном свете, отличный от цвета пирита, по Н. П. Ярш ((<sup>23</sup>), стр. 276), «дает повод подозревать, что это марказит». И. Р. Чудовская и Е. В. Искюль ((<sup>18</sup>), стр. 149) пишут, что решать, имеем ли мы пирит или марказит, приходится на основании структурных особенностей включений и считают марказитом все лучистые образования  $\text{FeS}_2$ . Аналогичное мнение находим у А. И. Гинзбурга (<sup>5</sup>) и у Ю. А. Жемчужникова и А. И. Гинзбурга (<sup>7</sup>). Вместе с тем имеются и определенные указания, что пирит в осадочных породах может находиться в форме лучистых конкреций (<sup>3, 6</sup>).

Минеральный состав сульфидных стяжений и сульфидных включений в карбонатных конкрециях изучался кристаллооптическим методом в полированных шлифах. Во всех случаях (37 образцов) дисульфид железа оказался не реагирующим на поляризованный свет — изотропным. Марказит, на наличие которого в донецких углях указывает Е. О. Погребницкий (<sup>14</sup>),



Н. П. Ярош<sup>(23)</sup> и др., нами не был отмечен в виде стяжений и зерен, достаточных для оптического определения размеров. Изучение образцов конкреций с более бледной окраской, как и конкреций, имеющих радиально-лучистое строение периферических частей, показало, что в этих случаях мы имеем дело с минералом без каких-либо признаков оптической анизотропии, т. е. с пиритом.

Рентгенометрическое изучение сульфидных конкреций мелкозернистого и радиально-лучистого строения подтверждает пиритовый состав последних.

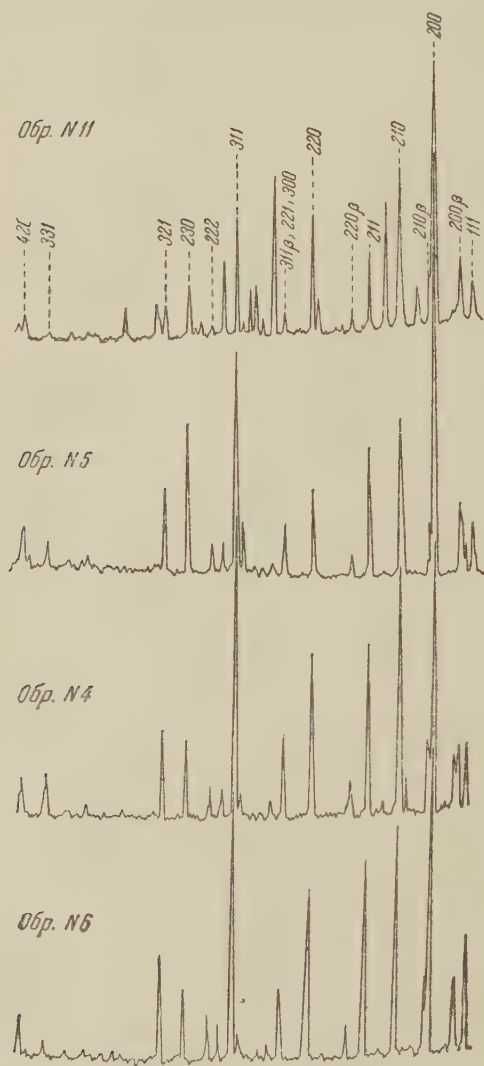


Рис. 1

Материал конкреций изучался с помощью рентгеновской установки с ионизационной регистрацией типа УРС-50И. Применялось неотфильтрованное излучение с железным антикатодом, напряжение 25 кв, ток через трубку 2 ма. Полученные нами расчетные данные рентгенограмм 5 образцов сульфидных стяжений обнаруживают поразительное сходство с табличными значениями для пирита. Исключение составляет образец № 11 (рис. 1, табл. 1 — линзовидная конкреция из контакта угля I<sub>2</sub> с кровлей, Центральный район). Обращает на себя внимание большее число линий, чем на дифракционных кривых пирита (образцы №№ 4, 5, 6 на рис. 1). За вычетом линий пирита все они отвечают марказиту. Сравнение с дифракционными кривыми других образцов показывает, что интенсивность соответствующих линий пирита в образце № 11 значительно ослаблена. Следовательно, в этом образце мы имеем дело с двумя полиморфными модификациями FeS<sub>2</sub> (кубической и ромбической), которые находятся примерно в одинаковых количествах.

Из всего изложенного можно заключить, что конкрецтеобразованием сульфидных стяжений как в углях, так и во вмещающих угли породах Донбасса в подавляющем большинстве случаев является пирит. Такие признаки, как некоторая аномалия в окраске, шестоватый характер кристаллов, способ-

ность образовывать стяжения радиально-лучистого строения для марказита сильно преувеличены и, во всяком случае, не могут служить достаточным критерием для суждения о минералогической форме дисульфида железа.

Исходя из температурного режима и характера среды при накоплении углей Донецкого бассейна, А. З. Юровский<sup>(21)</sup> полагает, что пирит является исходной формой FeS<sub>2</sub> в углях. Е. О. Погребницкий<sup>(14)</sup>, напротив, считает, что в большинстве случаев первичным минералом является марказит.

Приведенные выше данные позволяют сделать вывод, что наряду с выделениями несомненно первичного пирита (кубические кристаллы и агрега-



Таблица 1

| № № п. п. | hkl         | Образец № 11 |                        | Пирит <sup>(12)</sup> |                        | Марказит <sup>(12)</sup> |                        |
|-----------|-------------|--------------|------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|
|           |             | I            | $\frac{d_{\alpha}}{n}$ | I                     | $\frac{d_{\alpha}}{n}$ | I                        | $\frac{d_{\alpha}}{n}$ |
| 1         | 111         | 1            | 3,105                  | 2                     | 3,102                  |                          |                        |
| 2         | 200         | 9            | 2,704                  | 8                     | 2,696                  | 10                       | 2,690                  |
| 3         | 210         | 6            | 2,413                  | 8                     | 2,417                  | 8                        | 2,412                  |
| 4         |             | 5            | 2,310                  | —                     | —                      | 8                        | 2,344                  |
| 5         | 211         | 5            | 2,203                  | 7                     | 2,206                  |                          |                        |
| 6         |             | 1            | 2,051                  | —                     | —                      | 2                        | 2,051                  |
| 7         | 220         | 4            | 1,906                  | 6                     | 1,908                  | 6                        | 1,908                  |
| 8         |             | 1            | 1,859                  | —                     | —                      | 1                        | 1,868                  |
| 9         | 311 $\beta$ |              |                        |                       |                        |                          |                        |
|           | 221         | 1            | 1,796                  | 4                     | 1,796                  |                          |                        |
|           | 300         |              |                        |                       |                        |                          |                        |
| 10        |             | 6            | 1,754                  | —                     | —                      | 10                       | 1,754                  |
| 11        |             | 1            | 1,714                  | —                     | —                      | 2                        | 1,720                  |
| 12        |             | 1            | 1,688                  | —                     | —                      | 3                        | 1,689                  |
| 13        |             | 1            | 1,671                  | —                     | —                      | 3                        | 1,673                  |
| 14        | 311         | 5            | 1,628                  | 10                    | 1,629                  |                          |                        |
| 15        | 222         | 1            | 1,557                  | 3                     | 1,560                  |                          |                        |
| 16        | 230         | 2            | 1,498                  | 4                     | 1,498                  | 3                        | 1,499                  |
| 17        | 321         | 1            | 1,444                  | 6                     | 1,444                  |                          |                        |
| 18        |             |              | 1,425                  | —                     | —                      | 5                        | 1,428                  |
| 19        |             |              | 1,363                  | —                     | —                      | 4                        | 1,365                  |
| 20        | 331         | 1            | 1,239                  | 3                     | 1,239                  |                          |                        |
| 21        | 420         | 1            | 1,208                  | 4                     | 1,208                  |                          |                        |

ы) вполне реален переход исходной неустойчивой и менее плотной ромбической модификации FeS<sub>2</sub> в устойчивую кубическую модификацию обычно с сохранением шестоватого облика кристаллов и радиально-лучистого строения конкреций. Возможность такого перехода отмечалась неоднократно (2, 16, 17) и др.). Ссылка А. З. Юровского (21) на экспериментальные исследования Кенигсбергера и Рейхенсгейма, согласно которым при температурах до 200° образуется пирит, неубедительна, так как в образовании той или иной модификации в условиях раннего диагенеза ведущим фактором является не температура (заведомо низкая), а характер среды (pH), что было показано еще Мозве и не отрицается в более поздних работах (2, 6).

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
26 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Банковский, Сульфидная сера в донецких углях как показатель фациальных условий, 1951. <sup>2</sup> А. Г. Бетехтин, Минералогия, М., 1950. <sup>3</sup> Л. И. Боготюбова, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1949). <sup>4</sup> Геол.-хим. карта Донецкого бассейна, в. 5, 1941. <sup>5</sup> А. И. Гинзбург, ДАН, 124, № 4 (1959). <sup>6</sup> Дж. Д. Дэна, Э. С. Дэна и др., Система минералогии, 1, полутом 1, 1950. <sup>7</sup> Ю. А. Жемчужников, А. И. Гинзбург, Основы петрологии углей, Изд. АН СССР, 1960. <sup>8</sup> П. В. Зарицкий, ДАН, 110, № 4 (1956). <sup>9</sup> П. В. Зарицкий, Конкреции угленосных отложений Донецкого бассейна, Харьков, 1959. <sup>10</sup> В. В. Коперина, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. 4, 1956. <sup>11</sup> Н. В. Логвиненко, Литология и палеогеография продуктивной толщи донецкого карбона, Харьков, 1953. <sup>12</sup> В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, М., 1957. <sup>13</sup> Л. П. Нефедьева, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. 4, 1956. <sup>14</sup> Е. О. Погребницкий, Пробл. сов. геол., № 5 (1933). <sup>15</sup> Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1948). <sup>16</sup> Г. И. Теодорович, Аутигенные минералы осадочных пород, Изд. АН СССР, 1958. <sup>17</sup> А. И. Цветков, Е. П. Вальшихина, Тр. Инст. геол. рудн. месторожд., петрогр., минерал. и геохим., 30, (1958). <sup>18</sup> И. Р. Чудовская, Е. В. Искюль, Зап. Всероссийск. мин. общ., 2 сер., в. 1, 1936. <sup>19</sup> А. З. Широков, ДАН, 103, № 2 (1955). <sup>20</sup> Ф. В. Чухров, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1936). <sup>21</sup> А. З. Юровский, Сера каменных углей, 1948. <sup>22</sup> А. З. Юровский, Тр. Первого Всесоюзн. совещ., Изд. АН СССР, 1953. <sup>23</sup> Н. П. Ярош, Геол.-хим. карта Донецкого бассейна, в. 5, 1941, стр. 276. <sup>24</sup> W. D. Foster, F. L. Feicht, Am. Min., 31, № 7—8 (1946).

И. И. ЛИТВИН

## МАЛЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В НИЖНЕМЕЛОВЫХ ПОРОДАХ ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОЙ ВПАДИНЫ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 17 III 1961)

Геохимические работы по содержанию и распределению различных элементов в нижнемеловых породах Днепровско-Донецкой впадины еще не производились. Между тем выяснение закономерностей распределения и накопления элементов в различных типах осадочных пород, по мнению многих исследователей, может оказать существенную помощь при установлении некоторых геохимических особенностей их образования, корреляции разрезов и выяснении наличия концентраций полезных ископаемых (<sup>6, 7, 10-12</sup>).

Нижнемеловые отложения Днепровско-Донецкой впадины (<sup>1, 2, 5, 8, 9</sup>) представлены преимущественно континентальными песчано-глинистыми породами, возникшими в условиях речных долин, озерных и озерно-болотных бассейнов, при достаточно теплом и влажном климате. Они часто содержат обуглившиеся растительные остатки, тонкорассеянное углистое вещество и стяжения сульфидов железа. Иногда среди них встречаются прослои бурого угля и лигнита мощностью до 2 м. Особенности нижнемеловых отложений дают возможность рассматривать их как платформенную формацию гумидных равнин с присущими ей петрографическим составом пород, мощностями, сложным строением (сочетанием фациальных типов осадков), тектоническими условиями формирования и др. (<sup>13</sup>).

В настоящей работе рассматривается распределение малых элементов в нижнемеловых континентальных отложениях с целью выяснения зависимости их содержания от типа пород и концентрации в нижнемеловых отложениях впадины в целом. Было исследовано распределение 6 элементов: Sr, Ba, V, Cr, Ni, Mn \*. Данные о их содержании в породах приведены в табл. 1. Образцы изученных горных пород отобраны из кернов буровых скважин различных районов Днепровско-Донецкой впадины.

Ниже рассматривается распределение отдельных элементов в породах. Стронций и барий присутствуют во всех образцах изученных пород. Содержание строения возрастает от песчаников к сероцветным глинам и вновь уменьшается в глинах пестроцветных (табл. 1). Среднее содержание Sr в песчаниках 0,007%, в сероцветных глинах 0,019%, пестроцветных глинах 0,006%. Максимум концентрации бария приходится на песчаники (среднее содержание 0,014%), в пестроцветных глинах его содержание уменьшается (0,01%), в сероцветных глинах достигает минимальной величины (0,006%).

Среднее содержание Sr в литосфере 0,04%, Ba 0,05%. (А. П. Виноградов). Среднее содержание стронция и бария в нижнемеловых породах 0,01%, т. е. соответственно в четыре и пять раз меньше кларка земной коры. Только в отдельных образцах глин содержание этих элементов иногда несколько превышает величину кларка или приближается к ней.

\* Определение малых элементов проводилось методом количественного спектрального анализа во Всесоюзном научно-исследовательском геологоразведочном институте.

Содержание некоторых малых элементов в нижнемеловых породах  
Днепроовско-Донецкой впадины

| Район, № скважины                        | Порода                                | № обр. | Sr     | Ba     | V      | Cr     | Ni     | Mn     |
|--|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Песчаники                                |                                       |        |        |        |        |        |        |        |
| Междуречье<br>Оскол-Донец, № 93          | Песчаник мелкозернистый, светло-серый | 5      | 0,008  | 0,04   | 0,003  | 0,0008 | 0,003  | 0,0015 |
| Верховья р. Орели, № 37                  | То же                                 | 11     | 0,01   | 0,01   | 0,005  | 0,004  | 0,005  | сл.    |
| Верхне-Ланновская площадь, № 21          | » »                                   | 7      | 0,01   | 0,001  | 0,004  | 0,0015 | 0,005  | 0,0004 |
| Елизаветовско-Тарасовская площадь, № 142 | » »                                   | 11а    | 0,001  | сл.    | 0,004  | 0,007  | 0,0027 | 0,0023 |
| Профиль Валки-Орчик, № 5                 | » »                                   | 17     | 0,01   | 0,02   | 0,0005 | 0,005  | 0,005  | 0,002  |
| Глины сероцветные                        |                                       |        |        |        |        |        |        |        |
| Верховья р. Орели, № 37                  | Глина темно-серая                     | 9      | 0,01   | 0,007  | 0,0004 | 0,005  | 0,002  | 0,0015 |
|  | Глина светло-серая                    | 10     | 0,05   | 0,01   | 0,015  | 0,01   | 0,005  | 0,0015 |
| Крещищенская площадь, № 31               | То же                                 | 8      | 0,008  | 0,01   | 0,006  | 0,003  | 0,006  | 0,002  |
|  | Глина серая                           | 11     | 0,01   | 0,005  | 0,0066 | 0,02   | 0,007  | 0,002  |
|  | Глина черная                          | 12     | 0,02   | 0,005  | 0,0001 | 0,006  | 0,005  | 0,001  |
|  | Глина серая                           | 13     | 0,01   | 0,007  | 0,0006 | 0,015  | 0,008  | 0,002  |
| Верхне-Ланновская площадь, № 21          | Глина светло-серая                    | 6      | 0,01   | 0,004  | 0,0007 | 0,004  | 0,005  | 0,002  |
|  | То же                                 | 10     | 0,03   | 0,004  | 0,008  | 0,006  | 0,005  | 0,0004 |
| Профиль Валки-Орчик, № 5                 | Глина черная                          | 12     | 0,05   | 0,01   | 0,004  | 0,002  | 0,003  | 0,001  |
|  | Глина белая                           | 13     | 0,01   | 0,004  | 0,008  | 0,004  | 0,005  | сл.    |
|  | Глина серая                           | 15     | 0,005  | 0,005  | 0,007  | 0,015  | 0,008  | сл.    |
| Глины пестроцветные                      |                                       |        |        |        |        |        |        |        |
| Балаклеевская площадь, № 116             | Глина красно-коричневая               | A      | 0,023  | 0,013  | 0,013  | 0,013  | 0,0045 | 0,009  |
| Велико-Вишневская площадь, № 212         | Глина пестроцветная                   | 4      | 0,0055 | 0,006  | 0,013  | 0,015  | 0,004  | 0,007  |
| Глинско-Розбышевская площадь, № 34       | То же                                 | A      | 0,004  | 0,005  | 0,016  | 0,016  | 0,004  | 0,0025 |
| То же, № 36                              | » »                                   | 1      | 0,001  | 0,0035 | 0,002  | 0,0045 | 0,0025 | 0,003  |
| Омбиш-Дорогинская площадь, № 137         | » »                                   | 15 в   | 0,005  | 0,005  | 0,016  | 0,01   | 0,004  | 0,006  |
| То же, № 149                             | » »                                   | 6      | 0,008  | 0,045  | 0,005  | сл.    | 0,0035 | 0,0045 |
| » » № 149                                | » »                                   | 9      | 0,002  | 0,003  | 0,01   | 0,008  | 0,0045 | 0,006  |
| Олишевская площадь, № 196                | » »                                   | 6      | 0,004  | 0,007  | 0,007  | 0,012  | 0,004  | 0,002  |

**Ванадий и хром.** Максимальное накопление ванадия и хрома приурочено к нижнемеловым глинистым породам, достигая наибольшей величины в пестроцветных глинах (табл. 1). Среднее содержание V и Cr в песчаниках, соответственно, 0,0033 и 0,0036%, сероцветных глинах 0,0045 и 0,0081%, пестроцветных глинах 0,01 и 0,0098%, нижнемеловых породах в целом 0,0059 и 0,0071%. Содержание этих элементов ниже кларка земной коры, однако оно в отдельных образцах глин достигает кларкового и даже несколько превышает его.

Отношение V : Cr составляет: для песчаников 0,91, сероцветных глин 0,56, пестроцветных глин 1,02. Это указывает на равномерное распределение V и Cr в песчаниках и пестроцветных глинах; в сероцветных глинах наблюдается относительно накопление хрома по сравнению с ванадием.

**Никель.** Среднее содержание никеля в нижнемеловых песчаниках 0,0041%, сероцветных глинах 0,0053%, пестроцветных глинах 0,0038%, нижнемеловых породах в целом 0,0044%.

Среднее содержание никеля в глинистых породах литосферы 0,0095% (А. П. Виноградов), песчаниках 0,0002% (Д. Грийн), кларк земной коры 0,008% (А. П. Виноградов). В изученных породах содержание никеля ниже кларкового, за исключением отдельных образцов, однако концентрация его в нижнемеловых песчаниках в 20 раз превосходит среднее содержание в песчаниках, приводимое Д. Грийн.

**Марганец.** Среднее содержание марганца в песчаниках и сероцветных глинах 0,0012%, пестроцветных глинах 0,005%, нижнемеловых поро-

дах в целом 0,0024%. Нижнемеловые отложения обеднены марганцем, его концентрация, максимальная в пестроцветных глинах, значительно ниже кларка земной коры.

На основании произведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Нижнемеловые отложения в целом обеднены малыми элементами, концентрации которых обычно ниже кларков земной коры.

2. Содержание малых элементов в различных типах пород нижнего мела несколько различно. Для песчаников характерна относительно повышенная концентрация Ba, для сероцветных глин — Sr и частично Ni, для пестроцветных глин — V, Cr, Mn.

3. Наблюдаемое распределение малых элементов в нижнемеловых отложениях обусловлено целым рядом различных факторов, в том числе составом пород области сноса, физико-географическими и геохимическими особенностями области седиментации, миграционной способностью элементов и др.

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступила  
26 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. Д. Билык, Р. Ф. Сухорский, Тр. Укр. научно-иссл. геол.-разв. инст., в. 1 (1960). <sup>2</sup> Г. И. Бушинский, Литология меловых отложений Днепровско-Донецкой впадины, 1954. <sup>3</sup> А. П. Виноградов, Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах, Изд. АН СССР, 1950. <sup>4</sup> А. П. Виноградов, Геохимия, № 1 (1956). <sup>5</sup> О. К. Каптаренко-Черноусова, Геология СССР, 5, ч. 1, М., 1958. <sup>6</sup> С. М. Катченков, Геохимич. сборн. Всесоюзн. нефт. научно-иссл. геол.-разв. инст., № 5 (1958). <sup>7</sup> С. М. Катченков, Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях, М., 1959. <sup>8</sup> И. И. Литвин, Зап. геол. фак. Харьковск. гос. унив., 14 (1957). <sup>9</sup> И. И. Литвин, Тр. Ворошиловск. горно-металлургич. инст., 1 (1960). <sup>10</sup> Д. П. Малюга, ДАН, 58, № 8 (1947). <sup>11</sup> А. Б. Ронов, Д. П. Малюга, А. И. Макарова, ДАН, 105, № 1 (1955). <sup>12</sup> Н. М. Страхов, Методы изучения осадочных пород, 2, М., 1957. <sup>13</sup> Н. М. Страхов, Основы теории литогенеза, 1, Изд. АН СССР, 1960.



Ю. П. МАСУРЕНКОВ и С. И. ПАХОМОВ

# К ГЕОХИМИИ ХЛОРА

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 14 XII 1960)

Тектоническое строение Эльбрусской вулканической области, в которой неравномерные движения и эрозия продольных зон вскрывают различные структурные этажи, позволяет проследить миграцию хлора от глубинного к поверхностным участкам земной коры (табл. 1). С этой целью нами было

Таблица 1

Распределение хлора в различных структурных этажах Эльбрусской вулканической области

| Структурный этаж; доминирующие процессы  | Тектоническая зона; типы пород  | Среднее содержание хлора (вес. %) и крайние значения | Число анализов |
|--|---|--|----------------|
| Абиссальный; область интенсивного развития магматизма и метасоматоза — щелочного и железо-магниевого; все породы метаморфизованы равномерно  | Зона Главного хребта; граниты, гранито-гнейсы, гнейсы; слюдяные полевошпатовые и амфиболовые сланцы; пегматиты  | 0,0032<br>(8—130)                                    | 46             |
| Гипабиссальный I; гипабиссальный магматизм и высоко- и среднетемпературные гидротермальные процессы; железо-магниевый и щелочной контактовый метасоматоз; региональный метаморфизм фаций зеленых сланцев | Зона Передового хребта; граниты, гранит-порфиры, порфиры, диориты, диабазы; серицитовые, серицит-хлоритовые и амфиболовые сланцы, частично фельдшпатизированные; гидротермальные жилы   | 0,0048<br>(10—328)                                   | 66             |
| Гипабиссальный II; крайне ограниченный гипабиссальный магматизм; средне- и низкотемпературные гидротермальные процессы; контактовый метаморфизм — серицитизация, хлоритизация и карбонатизация           | Северное крыло и восточное ограничение зоны Передового хребта, зона Продольных депрессий; порфиры и порфириты; глинистые сланцы, филлиты, песчаники, конгломераты, кварциты; кварцево-серицит-хлоритовые сланцы; гидротермальные жилы | 0,0034<br>(19—76)                                    | 17             |
| Близповерхностный; область проявления только альпийского магматизма в гипабиссальной фации; региональный метаморфизм ничтожен  | Отложения яруса перекрывают все тектонические зоны; конгломераты, песчаники, глинистые сланцы, известняки, глины, пески и т. д. мезозоя и кайнозоя  | 0,0067<br>(27—228)                                   | 16             |

произведено выщелачивание свыше 200 образцов горных пород, равномерно отобранных во всех тектонических зонах. Образцы предварительно дробились до 0,3 мм и обрабатывались дистиллированной водой до полного извлечения водорастворимых солей хлора.

Наибольшее количество хлора концентрируется в слабо метаморфизованных осадках мезозоя и кайнозоя, что обусловлено наличием в них остаточных морских вод. Аналогичные, но значительно больше метаморфизованные отложения перми, карбона, и, вероятно, силура содержат в среднем вдвое меньше хлора. Следовательно, прогрессивное увеличение метаморфизма осадочных отложений приводит к выносу из них хлора.

Средняя часть зоны Передового хребта по степени метаморфизма слагающих ее пород и фациальной принадлежности магматогенных и гидротермальных образований может рассматриваться как следующий по глубин-

ности структурный этаж. Зона характеризуется заметным увеличением среднего содержания хлора. Это обстоятельство связывается нами с наличием многочисленных гидротермальных проявлений и близких к поверхности интрузий, сопровождающихся постмагматическими отложениями.

Таблица 2  
Среднее содержание хлора в различных породах Приэльбрусья (в весовых процентах)

| Магматические и гидротермальные породы          |   | Осадочные и метаморфические породы                                |   |
|---|---|---|---|
| Фашия поверхностная и близповерхностная         |   |   |   |
| Игнимбрнты и туфы липаритов                     | 0,0041 (ср. из 19)<br>(0,0010 — 0,0070) | Глины и суглинки палеогена и неогена                              | 0,0050 (ср. из 4)<br>(0,0027 — 0,0096)            |
| Лавы и экструзии липаритов, дацитов и андезитов | 0,0056 (ср. из 15)<br>(0,0008 — 0,0269) | Известняки юры.<br>Песчаники, конгломераты и глинистые сланцы юры | 0,0228<br>0,0059 (ср. из 11)<br>(0,0030 — 0,0147) |
| Экструзии порфиров и порфиритов мезозоя         | 0,0171 (ср. из 9)<br>(0,0022 — 0,1055)  | Глинистые сланцы карбона  | 0,0033 (ср. из 2)<br>(0,0033 — 0,0034)            |
| Гранит-порфиры и порфириты палеозоя             | 0,0049 (ср. из 10)<br>(0,0021 — 0,0118) |   |   |
| Гранит-порфиры кайнозоя                         | 0,0032 (ср. из 7)<br>(0,0024 — 0,0050)  |   |   |
| Фашия средних глубин                            |   |   |   |
| Жильный кварц                                   | 0,0031                                  | Филлиты и филлитовидные сланцы                                    | 0,0037 (ср. из 7)<br>(0,0020 — 0,0076)            |
| »   | 0,0182                                  |   |   |
| Рудная жила                                     | 0,0016                                  |   |   |
| »   | 0,0041                                  |   |   |
| Граниты   | 0,0048 (ср. из 5)<br>(0,0029 — 0,076)   | Кварциты  | 0,0034 (ср. из 8)<br>(0,0019 — 0,0050)            |
| Диабазы   | 0,0029 (ср. из 12)<br>(0,0010 — 0,0053) | Серицит-хлоритовые сланцы   | 0,0042 (ср. из 32)<br>(0,0020 — 0,0094)           |
| Серпентиниты                                    | 0,0075                                  | Амфибол-хлоритовые сланцы   | 0,0148 (ср. из 9)<br>(0,0017 — 0,0640)            |
| Фашия больших глубин                            |   |   |   |
| Граниты   | 0,0031 (ср. из 20)                      | Амфибол-хлоритовые сланцы   | 0,0038 (ср. из 8)<br>(0,0008 — 0,0069)            |
|   |   | Биотитовые сланцы   | 0,0032 (ср. из 13)<br>(0,0016 — 0,0130)           |
|   |   | Гнейсы  | 0,0027 (ср. из 11)<br>(0,0016 — 0,0037)           |
| Серпентиниты                                    | 0,0026                                  |   |   |

Наиболее глубинный структурный этаж, вскрытый эрозией в зоне Главного хребта, снова характеризуется относительным уменьшением среднего содержания хлора.

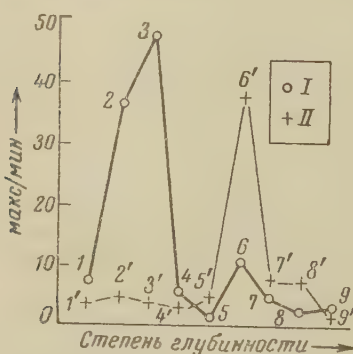


Рис. 1. Колебания в содержании хлора для различных пород Эльбрусской вулканической области (макс/мин). I — магматогенные породы: 1 — игнимбрнты и туфы липаритов, 2 — лавы и экструзии липаритов, дацитов и андезитов, 3 — экструзии порфиров и порфиритов мезозоя, 4 — гранит-порфиры и порфириты палеозоя, 5 — гранит-порфиры кайнозоя, 6 — гидротермы, 7 — граниты палеозоя, 8 — диабазы палеозоя, 9 — граниты палеозоя. II — осадочные и метаморфические породы: 1' — осадочные породы мезокайнозоя, 2' — глинистые сланцы карбона, 3' — филлиты и филлитовидные сланцы, 4' — кварциты, 5' — серицит-хлоритовые сланцы, 6' — амфибол-хлоритовые сланцы (гидротермально измененные?), 7' — амфибол-хлоритовые сланцы, 8' — биотитовые сланцы, 9' — гнейсы

Таким образом, наиболее благоприятной средой для концентрации хлора является поверхностная осадочная оболочка земной коры. Другой максимум наблюдается в структурном этаже, в котором особенно широко развиты близповерхностный магматизм и гидротермальные процессы. Эта закономерность особенно наглядно иллюстрируется данными табл. 2. Наиболее высо-

кое содержание хлора наблюдается в некоторых осадочных породах, экстрюзиях порфиров и порфиритов мезозоя, жильном кварце и в гидротермально измененных серпентинитах и амфибол-хлоритовых сланцах.

Во всех изученных горных породах минимальное количество хлора колеблется в весьма ограниченных пределах (0,0008—0,0033 %), зато максимальное обнаруживает крайнее непостоянство (0,0034—0,1055 %). Наименее стабильными в этом отношении породами являются лавы и экстрוזии липаритов, дацитов и андезитов, экстрוזии порфиров, гидротермальные жилы и гидротермально измененные амфибол-хлоритовые сланцы (рис. 1). Все

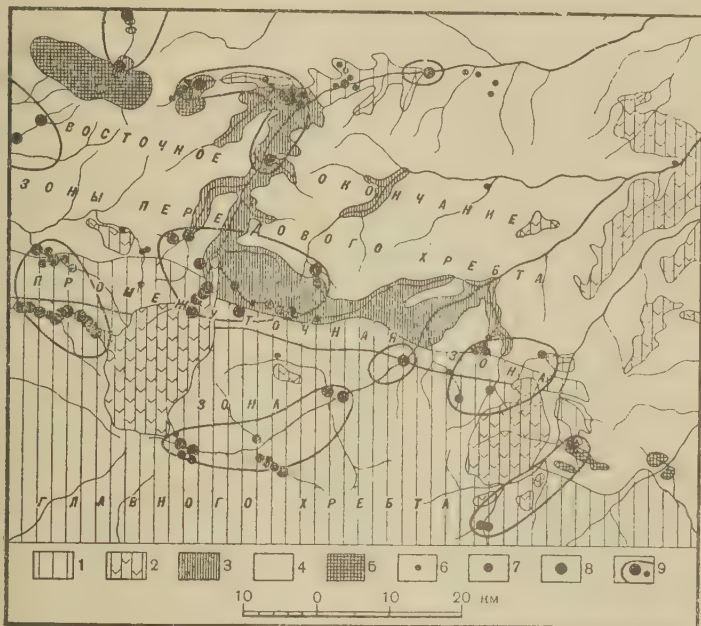


Рис. 2. Геохимическая карта распределения воднорастворимого хлора и минеральных вод в различных структурных этажах Эльбрусской вулканической области. Содержание хлора: 1 — до 0,0035%, 2 — от 0,003 до 0,0045% (вулканогенные породы кайнозоя), 3 — от 0,0045 до 0,0060%, 4 — от 0,0060 до 0,0100% (осадочные породы), 5 — свыше 0,0100% (вулканогенные породы мезозоя), 6 — минеральные источники, содержащие до 10 экв.% хлора, 7 — то же, 10 экв.% — 25 экв.%, 8 — то же, > 25 экв.%, 9 — районы повышенной концентрации углекислых гидрокарбонатно-хлоридных вод

остальные типы пород как магматических, так и осадочных характеризуются относительным постоянством в содержании хлора.

Приведенные в этой работе данные приоткрывают интересную сторону химической эволюции земной коры, свидетельствуя о том, что такой легколетучий компонент, как хлор, концентрируется на поверхности земли благодаря его постоянному выносу из глубин. Этот вынос осуществляется по крайней мере двумя путями. Во-первых, в результате метаморфизма осадочных пород (вторичный, уже включавшийся в круговорот хлора) и, во-вторых, магматическими процессами (ювенильный хлор) — в виде вулканических возгонов и гидротерм.

Одним из вероятных проявлений гидротермальной деятельности являются углекислые гидрокарбонатно-хлоридные воды, образующие концентрические ореолы вокруг вулканических массивов в тектоно-магматических районах Эльбрусской вулканической области (рис. 2).



Член-корреспондент АН СССР И. Е. СТАРИК, Д. С. НИКОЛАЕВ,  
Ю. В. КУЗНЕЦОВ и В. К. ЛЕГИН

## СООТНОШЕНИЕ РАДИОАКТИВНОСТИ ОСАДКОВ АЗОВСКОГО И ЧЕРНОГО МОРЕЙ

Изучение радиоактивности Черного моря <sup>(1)</sup> необходимо рассматривать в связи с Азовским морем. Несмотря на тесную гидрологическую связь между ними, оба водоема имеют существенные отличия, начиная от морфометрических параметров и кончая физико-химическим и газовым составом, гидрологическим и температурным режимом, физико-географическими и геологическими условиями и т. д.

Обширная литература, посвященная Азовскому морю, не содержит данных по радиоактивности водоема. Первыми и единственными данными по этому вопросу являлись сведения по концентрации урана в воде Азовского моря ( $3,2 \cdot 10^{-6}$  г урана на 1 л), полученные И. Е. Стариком, Д. С. Николаевым, Ф. Е. Старик, О. С. Меликовой <sup>(2)</sup> по исследованиям 1951 г. Концентрация других радиоэлементов в водах и донных отложениях Азовского моря оставалась неизвестной. Для восполнения этого пробела летом 1959 г. нами было выполнено обследование Азовского моря.

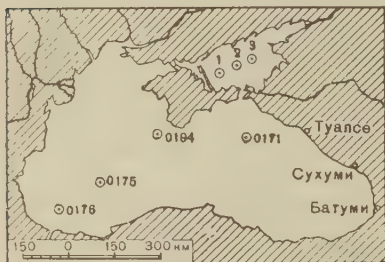


Рис. 1

В противоположность Черному Азовское море весьма мелководно (глубина до 13,5 м), хорошо аэрируется, лишено сероводородного заражения, имеет интенсивный береговой снос. Все эти черты делают Азовское море весьма похожим на прибрежные районы океанов. Это в свою очередь дает основание предполагать, что распределение радиоэлементов в осадочных колонках из Азовского моря должно иметь тот же характер, что и в прибрежных частях Океана <sup>(3)</sup>, но будет резко отличаться от вертикального распределения радиоэлементов в черноморских осадках.

Для проверки этого предположения мы исследовали три колонки донных осадков из Азовского моря: станция № 1 ( $45^{\circ}38'$  с. ш.,  $35^{\circ}38'$  в. д.), станция № 2 ( $45^{\circ}51'$  с. ш.,  $36^{\circ}11'$  в. д.) и станция № 3 ( $46^{\circ}03'$  с. ш.,  $36^{\circ}42'$  в. д.) (рис. 1). Осадочные колонки с этих станций представлены однотипным чередованием ила с различной вариацией окраски от темно-серых до голубоватых тонов, содержащего включения пелеципод, с прослоями сплошного ракушечника с подчиненным содержанием ила (10—30% от объема породы). Нижние части колонок, с 3—3,5 м, представлены более плотными илами, переходящими в плотные глины серого или желтовато-голубоватого цвета с неравномерно включенными раковинами пелеципод. На отдельных горизонтах раковины пелеципод образуют самостоятельные прослои ракушечника мощностью 2—2,5 см. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1.



Вертикальное распределение концентраций радиоэлементов в осадках Азовского моря представлено на рис. 2.

Из рассмотрения табл. 1 и рис. 2 следует, что вертикальное распределение радиоэлементов в осадках Азовского моря носит более однородный, сглаженный характер, чем в осадках Черного моря <sup>(1)</sup> или в глубоководных океанских осадках.

Некоторое исключение составляет только вертикальное распределение тория, вариации в содержании которого по вертикали в осадках Азовского моря почти так же значительны, как и в осадках Черного моря.

Абсолютное содержание радиоэлементов (урана, радия, тория и иония) в осадках Азовского моря приблизительно такое же, как и в прибрежных океанских осадках, но несколько отлочно от содержания радиоэлементов в осадках Черного моря.

Рассмотрим более подробно соотношение содержаний радиоактивных элементов в осадках Черного и Азовского морей.

**У р а н.** Осадки Азовского моря в несколько раз беднее ураном, чем верхняя часть осадков Черного моря. На рис. 3 приведены средние содержания урана в осадках Азовского моря и в верхних частях осадков Черного моря. Как видно из этого рисунка, концентрация урана увеличивается при переходе от осадков Азовского моря к типичным глубоководным осадкам Черного моря. Средняя концентрация урана в осадках Азовского моря составляет  $1,3 \cdot 10^{-6}$  г на 1 г ила, а для верхних горизонтов типичных глубоководных осадков Черного моря  $5,7 \cdot 10^{-6}$  г/г.

При вычислении средних концентраций урана в верхних частях осадков (современные осадки) Черного моря не принимались в расчет нижние части осадочных колонок (Новоэвксинские осадки), так как эти горизонты образовались, по-видимому, в условиях режима Черного моря, отличного от современного. Это заключение сделано нами исходя из значительно меньшего содержания урана в нижних частях осадочных колонок Черного моря <sup>(1)</sup>. Можно предположить, что формирование осадков, слагающих нижние части колонок Черного моря, происходило в физико-химических условиях, близких к физико-химическим условиям осадкообразования в современном Азовском море. Важнейшим из этих условий, по-видимому, являлось отсутствие сероводородного заражения.

**Т о р и й и и о н и й.** Средняя концентрация тория уменьшается при переходе от осадков Азовского моря к осадкам Черного моря. Средняя кон-

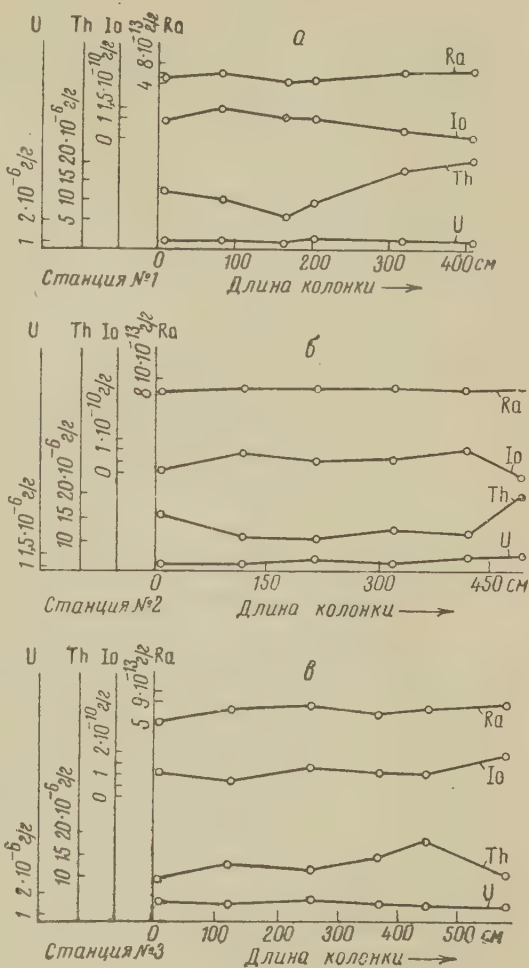


Рис. 2

Распределение радиоэлементов в осадках Азовского моря

| Горизонт, см | Ra,<br>$\mu\cdot 10^{-10}$ г/г | Io, $\mu\cdot 10^{-10}$ г/г | Th,<br>$\mu\cdot 10^{-6}$ г/г | U,<br>$\mu\cdot 10^{-6}$ г/г | Ra/U,<br>$\mu\cdot 10^{-7}$ | Ra/Io,<br>$\mu\cdot 10^{-2}$ | Th,<br>У |
|--------------|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------|
|--------------|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------|

## Станция № 1

|         |     |      |      |     |     |      |      |
|---------|-----|------|------|-----|-----|------|------|
| 0—14    | 5,0 | 0,8  | 11,7 | 1,1 | 4,5 | 0,6  | 10,0 |
| 79,5—85 | 6,1 | 1,4  | 9,8  | 1,0 | 6,0 | 0,4  | 9,8  |
| 159—164 | 4,2 | 1,0  | 5,0  | 1,0 | 4,2 | 0,4  | 5,0  |
| 198—204 | 4,3 | 1,0  | 8,5  | 1,3 | 3,3 | 0,4  | 6,5  |
| 317—323 | 7,0 | 0,5  | 17,2 | 1,1 | 6,3 | 1,4  | 15,0 |
| 425—429 | 7,2 | 0,07 | 20,0 | 1,2 | 6,0 | 10,0 | 17,0 |

## Станция № 2

|         |     |          |      |     |     |     |      |
|---------|-----|----------|------|-----|-----|-----|------|
| 0—12    | 8,0 | 0,1      | 15,4 | 1,2 | 6,6 | 6,0 | 13,0 |
| 117—122 | 8,9 | 0,8      | 11,5 | 1,1 | 8,0 | 1,1 | 10,0 |
| 210—217 | 8,9 | 0,6      | 10,5 | 1,4 | 6,4 | 1,5 | 7,5  |
| 313—323 | 9,3 | 0,6      | 13,5 | 1,2 | 7,7 | 1,5 | 11,0 |
| 420—425 | 8,6 | 1,2      | 11,9 | 1,5 | 5,7 | 0,7 | 8,0  |
| 503—512 | 8,9 | Оч. мало | 20,0 | 1,6 | 5,6 | >10 | 12,5 |

## Станция № 3

|         |     |     |      |     |     |     |      |
|---------|-----|-----|------|-----|-----|-----|------|
| 0—11    | 5,2 | 1,1 | 9,8  | 1,5 | 3,5 | 0,5 | 6,5  |
| 119—127 | 7,8 | 0,6 | 12,6 | 1,5 | 5,1 | 1,3 | 8,4  |
| 249—256 | 9,1 | 1,4 | 11,6 | 1,6 | 5,7 | 0,7 | 7,0  |
| 368—373 | 6,2 | 1,2 | 14,5 | 1,5 | 4,1 | 0,5 | 9,6  |
| 452—457 | 7,9 | 1,2 | 17,3 | 1,4 | 5,6 | 0,7 | 12,0 |
| 580—584 | 8,5 | 1,8 | 10,9 | 1,5 | 5,6 | 0,5 | 7,0  |

центрация иония, наоборот, в этом направлении несколько увеличивается (рис. 3). Этот факт и неодинаковое вертикальное распределение тория и иония в осадках Черного <sup>(1)</sup> и Азовского морей (рис. 2) наводит на мысль

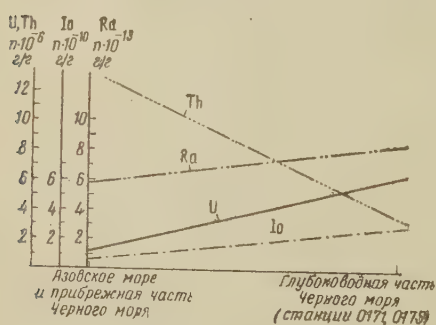


Рис. 3

о различных формах поступления тория и иония в морские осадки. Можно предположить, что основная часть тория переносится в морские осадки с остатками терригенных минералов, в то время как основная часть иония, по-видимому, оседает из морской воды, после его образования из растворенного в воде урана.

Здесь следует остановиться на соотношениях «минеральной» (т. е. заключенной внутри минералов) и «адсорбционной» (т. е. осажженной из воды на частицах осадка) форм Th и Io.

Основная часть тория в осадках Азовского и Черного морей находится, по-видимому, в форме внутриминеральных включений. Для иония картина несколько усложняется: в осадках Азовского моря, составленных почти полностью из обломочного материала континентального происхождения, значительная часть иония находится также в форме внутриминеральных включений, в адсорбированном же на частицах осадка состоянии иония должно быть сравнительно немного. Именно поэтому, вероятно, несоответствие в вертикальном распределении иония и тория в осадочных колонках из Азовского моря проявляется еще не очень резко.

В отличие от этого, в глубоководных осадках Черного моря основная часть иония осадилась из воды, тогда как основная часть тория по-прежнему привносится с терригенными материалами. Это предположение подтверждается антибатным вертикальным распределением иония и тория в глубоководных осадках Черного моря <sup>(1)</sup>.

Р а д и й. Средняя величина абсолютной концентрации радия в осадках Азовского моря ( $7,2 \cdot 10^{-13}$  г радия на 1 г ила) почти совпадает со средней концентрацией радия в осадках Черного моря <sup>(1)</sup>. Для радиоактивного равновесия между ураном и радием в осадках Азовского моря должно было бы содержаться  $4,4 \cdot 10^{-13}$  г радия на 1 г осадка. Следовательно, осадки Азовского моря содержат около 40% радия сверх равновесного количества с содержащимся в них ураном. Этот избыток радия в донных отложениях Азовского моря мы объясняем активным процессом сорбционной седиментации радия на взвеси, включая, особенно, коллоидно-дисперсную ее часть. Осаждению благоприятствуют мелководность Азовского моря и легкая взмучиваемость донных осадков в нем даже при небольших волнениях.

Как уже отмечалось <sup>(3)</sup>, для океанических осадков характерно резкое превышение содержания тория над содержанием урана (отношение тория к урану изменяется от 4 до 25 и более).

На рис. 4 А представлены кривые вертикального распределения отношения тория к урану для исследованных осадочных колонок из Азовского моря. Мы видим, что отношение тория к урану в осадках Азовского моря всегда выше 3. Заметим, что и для нижних частей колонок Черного моря отношение тория к урану также превышало 3 <sup>(1)</sup>.

Для осадков океанического типа отношение радия к урану для верхних частей колонок всегда превышает равновесное значение. Аналогичная картина наблюдается на всех изученных горизонтах осадков Азовского моря (см. рис. 4 Б) и нижних частях колонок осадков Черного моря.

Таким образом, изучение распределения радиоэлементов в осадках Черного и Азовского морей показало, что специфические черты осадкообразования отчетливо отражаются на концентрации и распределении урана и мало сказываются на изменении концентрации тория и радия. Это можно объяснить исходя из зависимости свойств и состояния указанных элементов в растворе от физико-химической характеристики самого раствора.

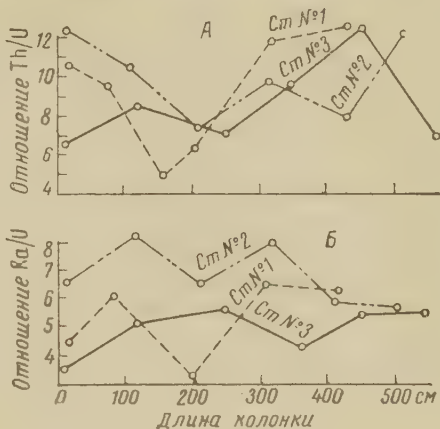


Рис. 4

Поступило  
1 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. Е. Старик, Д. С. Николаев, Ю. В. Кузнецов, В. К. Легин, ДАН, 139, № 5 (1961). <sup>2</sup> И. Е. Старик, Д. С. Николаев, Ф. Е. Старик, О. С. Меликова, Тр. Рад. инст. АН СССР, 8, 250 (1958). <sup>3</sup> И. Е. Старик, Ю. В. Кузнецов, С. М. Гращенко, М. С. Френклин, Геохимия, № 1 (1958).





ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

А. М. МЕДВЕДЕВА и И. К. ЧЕПИКОВА

О *PROTOLEIOSPHAERIDIUM SOREDIFORME* TIM.  
И *PR. CONGLUTINATUM* TIM. ИЗ НЕФТЕЙ И ПОРОД  
ВОЛГО-УРАЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком Ю. А. Орловым 22 III 1961)

При изучении органических остатков из палеозойских нефтей Волго-Уральской области наряду с заведомыми спорами были обнаружены своеобразные органические образования, представляющие собой округлые формы без щели разверзания, с гладкой или шагреновой поверхностью, с многочисленными складками смятия, с диаметром 0,01—0,001 мм. В отличие от спор, встречающихся в виде отдельных форм, эти образования обычно наблюдаются в виде скоплений, состоящих от 2—3 форм до 40 и более.

Подобные образования были встречены нами в девонских, каменноугольных и пермских нефтях. При исследовании проб девонских нефтей (Красноярка, скважина № 16; Бавлы, №№ 295, 239; Туймазы, №№ 319, 888; Покровка, № 90; Ромашкино, № 503) было установлено, что эти формы составляют до 30 % и более от всего количества спор в пробе. В таком же количестве они встречены в пробах каменноугольных (Муханово, скважина № 21; Красноярка, № 120; Шугурово, № 10) и пермских нефтей (Коханы, № 180). Б. В. Тимофеевым в ряде проб девонских, каменноугольных и пермских нефтей Урало-Поволжья также были выделены эти формы <sup>(4)</sup>.

Весьма интересно, что в спорово-пыльцевых комплексах, выделенных из девонских, каменноугольных и пермских пород, вмещающих эти нефти, подобных образований встречено не было. Однако при изучении спорово-пыльцевых комплексов из отложений более древних, чем девонские, подобные образования были встречены нами в породах нижне- и верхнебавлинской свит (Бородулино, скважина № 1; Саузбашево, № 2; Шихан, № 5), по унифицированной схеме 1960 г. отнесенных к протерозою и нижнему кембрию.

Сравнение рассматриваемых органических остатков из пород бавлинской свиты Пермского Приуралья и палеозойских нефтей Волго-Уральской области показывает их полную идентичность. И в том, и в другом случае указанные формы не имеют щели разверзания, характеризуются одинаковыми скульптурными элементами и характером складок смятия. Они сходны также по характеру скоплений и по размерам.

Учитывая, что аналогичные формы были найдены в древних отложениях ряда районов Европейской части Союза и Сибири, можно говорить об их относительно широком пространственном распространении. Так, Н. С. Наумовой из древних свит Западного склона Южного Урала подобные формы были описаны как *Leiotriletes minutissimus* <sup>(2)</sup>. Б. В. Тимофеевым такие образования были встречены в докембрийских и кембрийских породах Прибалтики и Восточной Сибири и названы *Protoleiosphaeridium conglutinatum* (формы с шагреновой поверхностью) и *Pr. sorediforme* (гладкие формы) <sup>(3, 5)</sup>. Е. В. Чибриковой подобные образования найдены в древних свитах Башкирии <sup>(6)</sup>.

Природа упомянутых образований недостаточно ясна. Округлая форма желтый цвет, размеры делают их похожими на споры; вместе с тем нахождение их в виде своеобразных скоплений, отсутствие щели разверзания может поставить под сомнение принадлежность их к спорам и вообще к растительным остаткам, так как эти образования внешне несколько напоминают начальные хитиновые камеры фораминифер. Для разрешения этого вопроса нами было проведено исследование этих образований в ультрафиолетовом свете. Как было установлено W. Ellof и V. Bosazza<sup>(3)</sup>, изучавшими химический состав хитина, последний в ультрафиолетовом свете дает ярко-голубое свечение. Нами в ультрафиолетовом свете просматривались, с одной стороны, чистый хитин и хитинизированные части насекомых, а с другой — ископаемые споры, пыльца и кутикулы. Изучение велось в ультрафиолетовом микроскопе МЛ-1 в проходящем свете. Все органические остатки как из пород, так и из нефтей просматривались в постоянных препаратах, приготовленных на глицерин-желатине. В таких же препаратах изучались и хитинизированные образования. Оказалось, что чистый хитин светится голубым светом; такое же свечение дают хитинизированные части насекомых (усики, лапки). Заведомые споры, пыльца и кутикула дают различные оттенки желтого цвета; точно такое же желтое свечение дали и исследуемые нами образования. Таким образом, можно полагать, что данные органические образования кутинизированы и, следовательно, имеют растительное происхождение. Косвенным доказательством в пользу их растительного происхождения является устойчивость этих форм по отношению к кислотам. Весь материал, в том числе и из нефтей, обрабатывался соляной и азотной кислотами. Хитин же при подобной обработке растворяется<sup>(1)</sup>. По-видимому, эти формы являются примитивными колониальными водорослями, появившимися еще в докембрийское время. Нами сохранено за ними условное название *Protoleiosphaeridium*, предложенное Б. В. Тимофеевым, поскольку под предложенным ранее названием *Leiotriletes minutissimus* Naum. понимаются не только упомянутые образования, но и одиночные споры с хорошо развитой щелью прорастания.

Изучение *Protoleiosphaeridium conglutinatum* Tim. и Pr. *sorediforme* Tim., наряду с другими проблематичными органическими остатками, встречающимися в большом количестве в древних осадочных породах и нефтях, приобретает, несомненно, большое значение как для стратиграфии этих отложений, так и для решения важного вопроса о миграции нефти.

Поступило  
20 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Т. В. Дроздова, Усп. совр. биол., 47, в. 3 1959. <sup>2</sup> С. Н. Наумова, Тр. МОИП, 1, отд. геол. (1951). <sup>3</sup> Б. В. Тимофеев, ДАН, 105, № 3 (1955). <sup>4</sup> Б. В. Тимофеев, Информ. бюлл. Всесоюз. нефт. научно-иссл. геолого-разв. инст., № 1 (1958). <sup>5</sup> Б. В. Тимофеев, Древнейшая флора Прибалтики, М., 1959. <sup>6</sup> Е. В. Чибрикова, ДАН, 95, № 5 (1954). <sup>7</sup> W. Ellof, V. Bosazza, Nature, 141, 608 (1938).

Н. А. ЛЕБЕДЕВА

## ВЛИЯНИЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР НА МОРФОЛОГИЮ ХРОМОСОМ ВИДОВ КАРТОФЕЛЯ

(Представлено академиком Н. В. Цициным 6 I 1961)

Многие исследователи стремились использовать морфологию хромосом в качестве надежного систематического признака, а также для выяснения филогении тех или других видов растений (<sup>4-6,15</sup>).

Однако следует заметить, что морфология хромосом какого-либо вида растений не остается строго неизменной. М. С. Навашин (<sup>5,6</sup>), установил изменение морфологических признаков у хромосом при гибридизации. Далее, в одной из более поздних работ (<sup>7</sup>), он пишет, что внешние признаки хромосом не могут служить надежной характеристикой кариотипа, так как подвержены сильной изменчивости от ряда побочных причин. Л. Н. Дело-не (<sup>1</sup>) отмечает, что под действием охлаждения перед фиксацией в течение 12—48 час. хромосомы у некоторых сложноцветных, пшениц и ржи укорачиваются иногда приблизительно вдвое. Некоторые исследователи указывают на изменение размеров хромосом при полиплоидии (<sup>11,12,14</sup>). Кроме этого некоторыми исследователями отмечена сильная зависимость величины хромосом от внешних условий, в которых произрастает растение. Пизс (<sup>13</sup>) получил у *Viola conspersa* при удобрении раствором фосфорной кислоты увеличение объема хромосом в 2 и даже в 4 раза по сравнению с тем вариантом, который поливался водопроводной водой.

Мы со своей стороны также можем подтвердить, что растения одного и того же вида картофеля, выращенные в неблагоприятных условиях, отличаются меньшими размерами клеток и имеют более мелкие хромосомы, чем у растений, произрастающих в оптимальных условиях.

В последнее время многие исследователи изучали воздействие холода на морфологию хромосом; при этом выяснилось, что в различных участках хромосомы сокращаются различно и степень сокращения может служить у некоторых родов видовым индикатором (<sup>8,9,17</sup>). Хейе и Шоу (<sup>10</sup>) определили, что в клетках корня *Vicia*, *Trillium*, *Paris* после обработки холодом увеличивается содержание ДНК.

Морфология хромосом, основанная только на внешнем их изучении, не представляется нам достаточно надежным систематическим признаком. На данном этапе развития цитологии морфологию хромосом следует изучать в сочетании с изучением их физико-химических свойств.

Настоящая работа представляет собою только небольшую попытку экспериментального подхода к изучению морфологии хромосом. В процессе цитологических исследований мы часто прибегали к охлаждению пророщенных семян или клубней картофеля перед фиксацией корешков с целью достичь некоторого сокращения хромосом и их наилучшего расположения в метафазе митоза. При этом нами было замечено, что реакция хромосом различных видов картофеля на понижение температуры на совсем тождественна. Эта реакция была прослежена на ряде диких и культурных видов картофеля различных систематических групп.



Семена или клубни картофеля проращивались при комнатной температуре (17—18°). С одной половины этого материала срезали кончики корней и фиксировали их. Препараты, приготовленные из этих корешков, служили в качестве контроля. Другую часть пророщенных семян и клубней перед фиксацией подвергали охлаждению до 1—2° в течение 12 час. Затем с них быстро срезали корешки и фиксировали. Фиксацию как охлажденного, так и неохлажденного материала производили при температуре 18—20° по Навашину (10 : 4 : 1). Проводка велась ускоренным методом<sup>(3)</sup>. Окраска —

комбинированная: гематоксилин Гейденгайна с подкраской эозином.

У всех видов картофеля при охлаждении хромосомы сокращаются, но степень этого сокращения у различных видов различна. У вида *Solanum gibberulosum* Juz. et Buk. хромосомы отличаются значительной длиной, при охлаждении они сильно сокращаются, но все же остаются продолговатыми. У вида *S. tuberosum* L. хромосомы также отличаются значительной длиной и сильной расчлененностью, при охлаждении они сокращаются очень незначительно, расчлененность их сохраняется (см. рис. 1). Точно так же реагируют на охлаждение и примитивные виды *S. kesselbrenneri* Buk., *S. phureja* Juz. et Buk., *S. rybinii* Juz. et Buk. и многие дикие виды: *S. verrucosum* Schlecht., *S. macolae* Buk., *S. maglia* Schlecht.

Среди всех исследованных видов особое внимание привлекли виды серии *Acaulia* Juz., *S. punae* Juz. и *S. schreiteri* Buk. и вид *S. demissum* Lindl. У двух систематически близких видов — *S. punae* и *S. schreiteri* — при охлаждении до +1° хромосомы сокращаются очень сильно и приобретают вид небольшо-

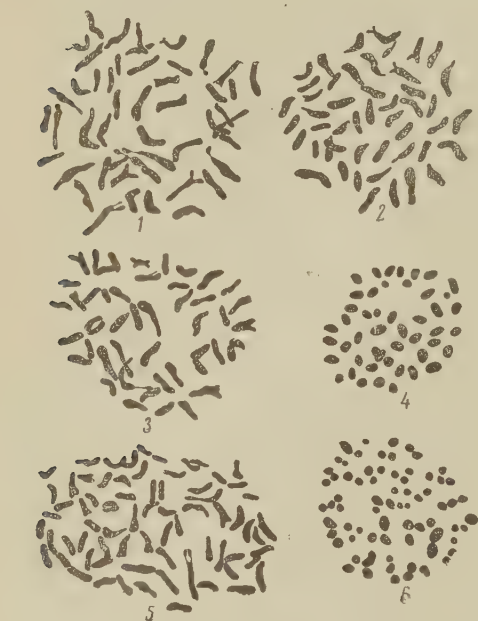


Рис. 1. Соматическая метафаза: 1 — *Solanum tuberosum* ( $2n = 48$ ) без охлаждения, 2 — *S. tuberosum* с охлаждением до +1° в течение 12 час.; 3 — *S. punae* без охлаждения ( $2n = 48$ ); 4 — *S. punae* с охлаждением до +1° в течение 12 час.; 5 — *S. demissum* без охлаждения ( $2n = 72$ ); 6 — *S. demissum* с охлаждением до +1° в течение 12 час. Срезы кончиков корней. 2500 X; репрод. 1 : 2

ших овальных телец и даже шариков, всякая расчлененность исчезает (см. рис. 1). У вида *S. demissum* при таком же охлаждении хромосомы сокращаются так же сильно и почти все приобретают форму шариков, 6 хромосом в пластинке метафазы несколько крупнее других и овальной формы (см. рис. 1).

Это свойство хромосом *S. schreiteri*, *S. punae* и *S. demissum* реагировать на охлаждение максимальным сжатием сохраняется и в полиплоидных формах этих видов (см. рис. 2), и, что самое интересное, оно сохраняется и в гибридах этих видов с другими видами (см. рис. 3).

Прорастив семена от скрещиваний октоплоидов *S. punae* и *S. schreiteri* ( $2n = 96$ ) с селекционными сортами вида *S. tuberosum* и затем подвергнув их сильному охлаждению до +1°, мы получили в пластинках метафазы хромосомы двух типов: 48 хромосом в виде мелких овальных телец, совершенно не расчлененных, и 24 хромосомы более длинные, с ясно заметным расчленением: с раздвоенными концами, со спутниками и т. д. У 48-хромосомных гибридов тетраплоидов *S. schreiteri* и *S. punae* с *S. tuberosum* при охлаждении в метафазных пластинках насчитываются 24 коротких хромосомы и 24 длинных.



Затем исследовались гибриды додекаплоида *S. demissum* ( $2n = 144$ ) с селекционными сортами вида *S. tuberosum*; эти гибриды после сильного охлаждения в пластинках метафазы митоза имеют также хромосомы двух

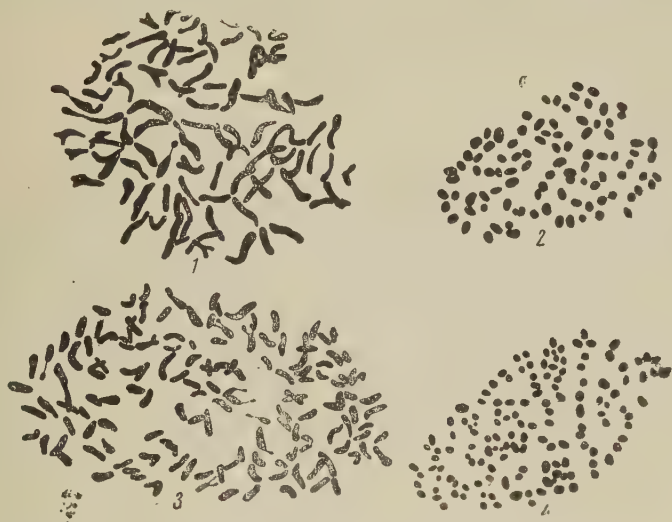


Рис. 2. Соматическая метафаза: 1 — *S. ripae* октоплоид ( $2n = 96$ ) без охлаждения; 2 — *S. ripae*, октоплоид с охлаждением до  $+1^\circ$  в течение 12 час.; 3 — *S. demissum*, додекаплоид ( $2n = 144$ ) без охлаждения; 4 — *S. demissum*, додекаплоид с охлаждением до  $+1^\circ$  в течение 12 час. Срезы кончиков корней. 2500  $\times$ ; репрод. 1:2

типов: 72 хромосомы очень короткие, почти шарообразные, и 24 хромосомы более длинные, с хорошо заметным расчленением.

Возможность проследить в гибриде хромосомы родителей, с одной стороны, имеет практическое значение, так как позволяет установить гибридное происхождение того или другого растения, а с другой — теоретическое значение, указывая на то, что не только происходит внесение родителями определенного числа хромосом в гибрид, но и свойства этих хромосом сохраняются в новом организме.

Исследовав характер сокращения хромосом при охлаждении у большого количества видов картофеля, мы обнаружили, что сильным сжатием хромосом на охлаждение отвечают только морозостойкие виды, т. е. такие, которые во время вегетации способны переносить в течение некоторого времени понижение температуры до минус  $2-8^\circ$ . К таким видам относятся *S. ripae*, *S. schreiteri*, *S. demissum* и некоторые другие. Чтобы проверить это положение, мы заложили в одну чашку Петри по 100 семян трех морозостойких видов (*S. ripae*, *S. schreiteri* и *S. demissum*) и по 100 семян четырех неморозостойких видов (*S. gibberulosum*, *S. tuberosum*, *S. kesselbrenneri* и *S. verrucosum*). Когда семена проросли и корешки их достигли 5 мм, они были подвергнуты охлаждению в течение 12 час. до  $-1^\circ$ . Затем часть корешков была зафиксирована.

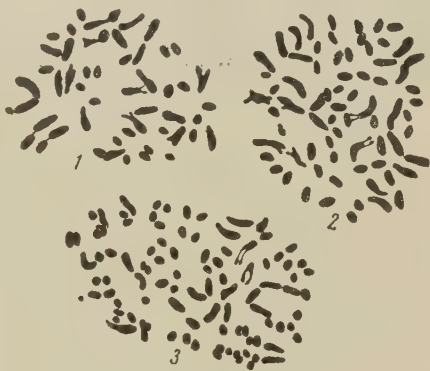


Рис. 3. Соматические метафазы гибридов: 1 — *S. ripae* ( $2n = 48$ )  $\times$  *S. tuberosum* — 24 длинных и 24 коротких хромосомы; 2 — *S. ripae* ( $2n = 96$ )  $\times$  *S. tuberosum* — 24 длинных и 48 более коротких хромосом; 3 — *S. demissum* ( $2n = 144$ )  $\times$  *S. tuberosum*, — 24 длинных и 72 коротких хромосомы. Перед фиксацией проросшие семена были подвергнуты охлаждению до  $+1^\circ$  в течение 12 час. Срезы кончиков корней. 2500  $\times$ ; репрод. 1:2

В корешках морозостойких видов мы обнаружили обычную картину: в де-  
лящихся клетках хромосомы сжались до шариков. В корешках неморозо-  
стойких видов хромосомы слиплись в один комок, и в некоторых клетках  
можно было обнаружить распад хромосом. Клетки при этом не были по-  
вреждены и сохранили свой обычный вид. По истечении суток после охлаж-  
дения у семян неморозостойких видов кончики корней, где расположена  
зона роста, потемнели и отмерли, а у семян морозостойких видов корешки  
продолжали расти.

Отмирание тканей в корешках неморозостойких видов картофеля при ох-  
лаждении происходит не вследствие образования кристалликов льда в меж-  
клетниках, а вследствие повреждения и распада хромосом.

Даже некоторые систематически близкие виды, такие, как *S. demissum* и  
*S. verrucosum*, принадлежащие к одной серии *Demissa* Buk., неодинаково реа-  
гируют на охлаждение: у морозостойкого *S. demissum* при охлаждении хро-  
мосомы сжимаются до шариков, а у неморозостойкого *S. verrucosum* они  
слипаются в комок, и корешки отмирают. Эти факты дают нам основание по-  
лагать, что морозостойкость видов картофеля связана со способностью  
хромосом сохраняться при пониженных температурах, отвечая сжатием на  
это понижение.

Поступило  
2 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. Делоне, Тр. Научн. инст. селекции Союзсахара, 6, в. 2, 3 (1930). <sup>2</sup> С. М. Бука-  
сов, Проблемы ботаники, Изд. АН СССР, 1955, стр. 279. <sup>3</sup> Н. А. Лебедева, Бот.  
журн., № 8 (1959). <sup>4</sup> К. А. Михайлова, ДАН, 19, № 3 (1938). <sup>5</sup> М. С. Нава-  
шин, Журн. Русск. бот. общ., 12, № 1—2, 87 (1927). <sup>6</sup> М. С. Навашин, Тр. по  
прикл. бот., ген. и сел., 17, № 3, 121 (1927). <sup>7</sup> М. С. Навашин, Усп. совр. биол., 3,  
в. 1, 3 (1934). <sup>8</sup> Paul, C. Bailey, Bull. Torrey Bot. Club, 79, 451 (1952). <sup>9</sup> Paul  
C. Bailey, Bot. Gazette, 115, № 3, 241 (1954). <sup>10</sup> Y. D. Heyes, G. W. Show, Nature,  
181, № 4619, 1337 (1958). <sup>11</sup> R. E. Karper, A. T. Chisholm, Am. J. Bot., 23, 369  
(1936). <sup>12</sup> S. Okuno, J. Genetics, 16, 164 (1940). <sup>13</sup> W. P. Pierce, Bull. Torrey  
Bot. Club, 64, 345 (1937). <sup>14</sup> H. Rohweder, Lilloa, 9, 203 (1943). <sup>15</sup> A. Skows-  
ted, J. Genetics, 28, № 3, 407 (1934). <sup>16</sup> J. Straub, Ber. Dtsch. bot. Ges., 57, 531  
(1939). <sup>17</sup> C. B. Wilson, E. R. Boothroyd, Canad. J. Res., Sect. C 22, № 3,  
105 (1944).

Н. А. МАКСИМОВИЧ, Н. Ф. ГОЛУБ и В. М. БОРОДАЙ

**ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ МИКРОСКОПИИ  
ИЗМЕНЕНИЙ В КУЛЬТУРАХ АМНИОТИЧЕСКИХ КЛЕТОК,  
ЗАРАЖЕННЫХ ВИРУСОМ ПОЛИОМИЕЛИТА**

(Представлено академиком А. В. Палладиным 22 II 1961)

С тех пор как Ендерс с сотр. доказал возможность размножения вируса полиомиелита в культурах экстраневральной ткани и описал так называемый цитопатогенный эффект (1949—1951 гг.), внимание многих ученых было направлено на изучение более тонких механизмов взаимодействия вируса полиомиелита с чувствительными к нему клетками.

Для изучения структурных изменений в клетках были использованы разнообразные методы: 1) фазоконтрастная микроскопия (<sup>1,2</sup>); 2) электронная микроскопия ультратонких срезов (<sup>3,4</sup>); 3) определение антигена в клетках с помощью флюоресцирующих антител по методу Кунса (<sup>5</sup>); 4) различные методы гистологических окрасок культур (<sup>6-10</sup>).

Эти исследования показали, что в зараженных вирусом полиомиелита клетках можно наблюдать более или менее характерные изменения, среди которых отмечено изменение величины и формы самой клетки, вакуолизация цитоплазмы, образование выпячиваний или «бахромы» по ее окружности, деформация, изменение величины и местоположения ядра и ядрышка, митохондрий. Как и при некоторых других вирусных инфекциях, в клетках наблюдали оксифильные, осмиефильные и базофильные образования, называемые тельцами «включениями». Время появления этих дегенеративных изменений различно в зависимости от условий и колеблется от 4—6 часов после заражения до нескольких дней.

Было установлено, что характер изменений не зависит от типовой принадлежности вируса полиомиелита. Однако вопрос о специфичности патологических изменений в зараженных вирусами полиомиелита клетках нельзя считать решенным, и проблема лабораторной диагностики полиомиелита на основе характера вызываемых ими в клетках изменений нуждается в дальнейшем изучении.

Мы решили изучить изменения в амниотических клетках, зараженных вирусом полиомиелита, с применением люминесцентного метода микроскопии при возбуждении сине-фиолетового света и при обработке переживающих и растущих клеток акридином оранжевым. В последнее время этот метод позволил получить интересные данные применительно к ряду животных и растительных вирусов (<sup>11-13</sup>).

**Материал и методика.** В опыте применялись вирусы полиомиелита: I типа (штаммы Луговской и Брунден), II типа (штаммы Овчинниковой и MEF<sub>1</sub>), III типа (штаммы Леон и Saukett).

Штаммы вируса полиомиелита были получены из Института по изучению полиомиелита и Института по приготовлению противополиомиелитных препаратов. Предварительные опыты показали, что все штаммы вызывают хорошо выраженную (на 3+ и 4+) дегенерацию культур клеток эмбриональной ткани и амниотических оболочек.



**Приготовление амниотических культур.** Культуры из амниотических клеток изготавливали по методике, описанной нами в 1957 г. <sup>(17)</sup>, с той лишь разницей, что вместе с трипсинизированными клетками (300—400 тыс. клеток) в пробирке помещали покровные стеклышки, на которых прикреплялись и разрастались клетки, подвергавшиеся впоследствии заражению вирусом полиомиелита и изучению. В опыт для заражения брали культуры 5—6-дневного возраста, т. е. после образования клетками сплошного слоя роста.

Заражение культур осуществлялось массивными дозами вируса (1000 ТЦД 50). Изучение культур (зараженных и нормальных того же возраста) проводилось через 12; 24; 48 и 72 часа, для чего культура амниотических клеток, выращенных на покровном стекле (зараженная и нормальная), накладывалась на предметное стекло с нанесенной на него каплей акридина оранжевого в разведении 1 : 20 000 на фосфатном буфере (рН 7,2—7,4). Культуры просматривались в люминесцентном микроскопе (МЛ-1 с ртутной лампой СВДШ, фильтры СС-8, СС-4, желтый фильтр Т-2Н), а частично фотографировались на цветной пленке ЛН-3.

**Результаты.** Незараженные амниотические клетки тотчас после трипсинизации при люминесцентной микроскопии представляются ясно очерченными с изумрудно-зеленым ядром и тускло-зеленой цитоплазмой. Иногда в цитоплазме заметны нечетко контурированные единичные красноватые гранулы. В ядре хорошо различимо ядрышко такого же зеленого цвета. В последующие сроки (24, 48 час.; 3; 4 и 5 суток) наблюдался постепенный рост культур клеток, которые сохраняли описанный выше вид, располагались небольшими группами по 4—6 клеток. Наряду с нормальными клетками тотчас после трипсинизации и все последующие дни можно было также наблюдать отдельные клетки в состоянии некробиоза. Известно, что некробиотические процессы в клетке приводят к изменению ее физико-химического состояния, сказывающегося на степени проникновения флуорохрома в вещество клетки.

При обработке акридином оранжевым, взятом даже в очень слабых разведениях (1 : 20 000; 1 : 40 000), погибающая клетка постепенно теряет зеленую флуоресценцию ядра, свойственную нормальной клетке. Цитоплазма погибающей клетки постепенно начинает диффузно светиться тускло-красным цветом, ядро также меняет свою окраску от изумрудно-зеленого до тускло-красного, переходя через всю гамму тонов (так называемый Strugger-effekt). Наряду с гибнущими, наблюдаются и делящиеся клетки.

При заражении культуры амниотических клеток разными вирусами полиомиелита наблюдаются дегенеративные изменения клеток, время появления которых и степень выраженности зависят от различных условий (доза, свойства культуры, питательной среды и т. д.). При изучении в возбужденном сине-фиолетовом свете можно отметить следующие изменения по сравнению с нормальными культурами того же возраста.

На 1 сутки роста вируса имеются лишь некробиотические изменения в части клеток, отличающиеся от контрольных культур количественно (большее количество пораженных клеток).

Начиная с 2 суток роста полиомиелитного вируса в зараженных клетках цитоплазма приобретает красноватый оттенок, в ней появляются довольно отчетливые красные гранулы, свидетельствующие об увеличенном количестве РНК, которых в норме в амниотических клетках почти не имеется. Границы клеток становятся неотчетливыми или «бахромчатыми». Отмечаются также изменения и в ядре. В отдельных клетках ядрышки становятся либо мало, либо вовсе незаметными, но в большинстве клеток они увеличиваются и светятся красноватым светом. Интенсивность люминесценции ядра в первые периоды инфицирования усиливается, что можно связать с его пикнозом, затем ядра вместо зеленых становятся постепенно желтыми, а при гибели клеток — тускло-красными, как и цитоплазма.



Таким образом, наиболее четкие результаты наблюдаются в период от 2 до 4 суток культивирования вируса. В более поздние сроки, прошедшие от заражения культуры ткани вирусом полиомиелита, начинают преобладать клетки в состоянии некробиоза, но в эти же сроки начинается дегенерация клеток и незараженной культуры, что не позволяет придавать какое-либо специфическое значение дегенерации клеток на поздних сроках культивирования.

**З а к л ю ч е н и е.** Таким образом, полученные нами данные при изучении культуры амниотических клеток, зараженных разными типами вируса полиомиелита, позволяют признать наличие в клетках лишь общих дистрофических изменений, приводящих к постепенной гибели клетки. Никаких включений в цитоплазме или характерных для полиомиелита изменений ядра, за исключением увеличения ядрышка и изменения характера свечения его, на культурах амниотических клеток при люминесцентной микроскопии нам выявить не удалось.

В этом наши исследования подтверждают данные Даннебека, Бернкопфа, Розина, Авакяна, которые при различных методах исследования смогли также выявить лишь общие дегенеративные изменения без каких-либо вирусных включений, так отчетливо видимых при некоторых других вирусных инфекциях (гриппе, бешенстве, инфекционном гепатите собак и др.).

Следует обратить внимание также на отчетливый красноватый оттенок цитоплазмы зараженных клеток, появляющийся в сроки от 24 до 48 час. после заражения. В работе Аккермана, Лон, Пейне<sup>(15)</sup> дается объяснение этому феномену. Изучая динамику накопления нуклеопротеинов в инфицированных вирусом полиомиелита клетках HeLa с применением радиоактивного фосфора P<sup>32</sup>, авторам удалось показать заметное увеличение РНК в цитоплазме инфицированных клеток в сроки от 1 до 7 час. после инфицирования. После 48 час. количество РНК постепенно снижается.

Авторы приходят к выводу, что большая часть РНК и новообразованных нуклеопротеинов имеет не вирусное, а клеточное происхождение. Последнее подтверждается и нашими данными. Отсутствие ограниченных, ясно очерченных включений, исчезновение красной окраски цитоплазмы при длительном наблюдении, очевидно под воздействием рибонуклеазы клетки, — все это говорит о клеточном ее происхождении. Вместе с тем следует принять во внимание, что вирус полиомиелита является одним из вирусов, наиболее богатых (до 24%) РНК<sup>(16)</sup>.

Применение метода люминесцентной микроскопии может быть полезным для точного выявления количества погибающих клеток, что может улучшить лабораторную диагностику полиомиелита. Однако мы бы не решились утверждать, что в описываемых дегенеративных изменениях клеток есть что-либо характерное для полиомиелита.

Институт инфекционных болезней  
Академии медицинских наук СССР

Поступило  
22 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Klö ne, Arch. f. gesamt. Virusforsch., 6, 36 (1956). <sup>2</sup> G. Barski, R. Robineaux, M. Endo, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 88, № 1 (1955). <sup>3</sup> H. Ruska, D. C. Stuart, J. Winsser, Arch. f. gesamt. Virusforsch., 6, 379 (1956). <sup>4</sup> H. Braunssteiner, J. Fiala et al., Klin. Wochenschr., H. 23, 1128 (1958). <sup>5</sup> S. M. Buckley, Arch. f. gesamt. Virusforsch., 6, 5 (1956). <sup>6</sup> А. И. Дробышевская, В. В. Михайлов, Ежегодн. Инст. эксп. мед., 1956. <sup>7</sup> T. Dupneback, Virology, 2, 711 (1956). <sup>8</sup> M. Reissig, D. W. Howes, J. L. Melnick, J. Exp. Med., 104, 289 (1956). <sup>9</sup> H. Bernkopf, A. Rosin, Am. J. Pathol., 33, 6 (1957). <sup>10</sup> Л. В. Колесников, Ежегодн. Инст. эксп. мед., 1958. <sup>11</sup> J. A. Armstrong, J. S. F. Niven, Nature, 180, 1335 (1957). <sup>12</sup> S. F. Niven, Ann. N. Y. Acad. Sci., 81, art. 1, 84 (1959). <sup>13</sup> Н. А. Максимович, В. П. Митченко, Acta Virolog., № 4 (1960). <sup>14</sup> А. А. Авакян и др., Вопр. вирусологии, 6, 58 (1956). <sup>15</sup> W. W. Ackermann, P. C. Lon, F. Raupе, Virology, 7, 2, 170 (1959). <sup>16</sup> G. Ada, B. Perry, Nature, 175, 854 (1955). <sup>17</sup> Н. Х. Голуб, Л. С. Радолицкая, В. М. Бородай, Тр. объединен. сессии Львовск. УИЭМ, Инст. вирусол. им. Д. И. Ивановского и Инст. инфекц. болезней АМН СССР, Львов, 1957.

Л. С. КОЗЛОВСКАЯ и Е. Н. ЖДАННИКОВА

## СОВМЕСТНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ДОЖДЕВЫХ ЧЕРВЕЙ И МИКРОФЛОРЫ В ЛЕСНЫХ ПОЧВАХ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 25 II 1961)

Совместная деятельность дождевых червей и микрофлоры обеспечивает наиболее быстрое и благоприятное течение процессов разложения растительных остатков. Проведенные нами исследования показали, что симбиотическое взаимодействие дождевых червей и микроорганизмов осуществляется в кишечнике дождевых червей и через их экскременты.

В кишечнике дождевых червей находятся и размножаются те же группы и виды микроорганизмов, что и в почве. Однако специфические условия существования микрофлоры в кишечнике, а именно создание нейтральной реакции известковыми железами, выделение пищеварительных ферментов, постоянная влажность и температура, налагают отпечаток на состав и количество микроорганизмов. Поэтому различия в экологии отдельных видов дождевых червей оказывают решающее влияние на характер симбиозов внутри их кишечника. Вместе с почвой в кишечник червей практически попадают все представленные в ней группы микроорганизмов, но преобладание получают только те из них, которые находят энергетические источники для своего развития. Так, у *Lumbricus rubellus*, обитающего в верхних слоях почвы и питающегося относительно свежим опадом, наряду с заметным увеличением общего содержания микрофлоры по сравнению с почвой, получают преобладание группы, принимающие участие в начальных стадиях разложения органического вещества: увеличивается абсолютное и относительное содержание флуоресцирующих бактерий, снижается содержание споровых бактерий и актиномицетов. В кишечнике *Octolasmus lacteus*, питающегося уже частично разложившимся органическим веществом, общее содержание микрофлоры остается почти таким же, как и в почве. Однако в соотношении отдельных групп происходит перегруппировка: повышается содержание споровых бактерий и актиномицетов, принимающих участие в процессе минерализации органического вещества на его более глубоких стадиях, и падает удельный вес флуоресцирующих бактерий.

Экскременты дождевых червей представляют особо благоприятный субстрат, на котором, по сравнению с почвой, заметно усиливается микробиологическая деятельность. Это проявляется прежде всего в увеличении в 10 и более раз общего количества микроорганизмов и отдельных групп и видов их, возрастании содержания бактерий, грибов и актиномицетов. Особенно резко увеличивается численность бактерий, развивающихся на крахмалоаммиачном агаре, в связи с чем повышается отношение количества бактерий, использующих минеральные источники азота, к количеству бактерий, использующих органические азотистые соединения (развивающиеся на мясопептонном агаре). Это свидетельствует о более энергичном протекании процесса разложения органического вещества в экскрементах, чем в исходной почве.

В экскрементах дождевых червей, наряду с увеличением общей численности микрофлоры, по сравнению с почвой, в которой они обитают, отмечена перегруппировка в составе микроорганизмов. Усиливаются группы и виды, участвующие в разложении органического вещества на более глубоких стадиях, а именно группа спорообразующих бактерий, актиномицетов, среди бацилл уменьшается содержание *Bac. agglomeratus* и увеличивается содержание *Bac. cereus* и *Bac. idosus*. В стерильно полученных экскрементах отмечено значительное усиление *Bac. megatherium* и *Bac. virgulus*. Наряду с этим уменьшается относительное содержание флуоресцирующих бактерий, усиленно размножающихся на свежей и слаборазложившейся органике. Эти выводы проверены на опытах со стерильно полученными экскрементами.

В результате деятельности всех видов дождевых червей происходит значительное увеличение подвижности азота. Однако количество освобождающегося азота различно у разных видов в связи с характером пищи и особенностями строения их пищеварительного тракта. Так, *Lumbricus rubellus*, питающийся малоразложившимися растительными остатками и свежим опадом, оказывает по сравнению с *Octolasion lacteum* большее влияние на подвижность калия и меньшее на подвижность азота. *Octolasion lacteum*, живущий в торфяных почвах за счет разлагающегося органического вещества, в основном влияет на подвижность азота. Направление деятельности дождевых червей меняется в зависимости от вида почвы, степени ее увлажнения, характера аэрации. Так, например, *Octolasion lacteum* на избыточно увлажненных торфяных почвах оказывает на подвижность азота, фосфора и калия меньшее влияние, чем на почвах слабо-подзолистых. В связи с этим, несмотря на то, что общее количество и биомасса дождевых червей в слабо-подзолистой почве в два раза меньше, чем в торфяной, приносимая ими польза в несколько раз больше. Вероятно, в связи с улучшением аэрации почв происходит изменение физиологической активности дождевых червей.

Все эти явления тесно связаны с составом микрофлоры, проходящей через кишечник дождевых червей. Совместная деятельность *Octolasion lacteum* и микрофлоры в различных типах почвы протекает различно. В подзолистой почве изменение количественного состава микрофлоры в экскрементах *Octolasion lacteum* подобно таковому у *Lumbricus rubellus* на торфяно-перегнойной почве. Это объясняется тем, что в подзолистой почве, бедной органическим веществом, *Octolasion lacteum* поднимается к поверхности и ведет образ жизни, подобный *Lumbricus rubellus*, который постоянно обитает вблизи поверхности и питается опадом.

Видовые особенности *Lumbricus rubellus* и *Octolasion lacteum* и различия их экологии отражаются в различном характере изменения микробного состава их экскрементов.

Тесная связь жизнедеятельности дождевых червей с составом и количеством микрофлоры в почве оказывает влияние на их деятельность в зональном разрезе. По мере продвижения на север увеличиваются размеры и вес отдельных экземпляров одного и того же вида дождевых червей, но общая биомасса и число особей на 1 квадратный метр поверхности уменьшается. Одновременно уменьшается и физиологическая активность дождевых червей. Количество азота, приносимого дождевыми червями на 1 г живого веса в торфяной почве, в подзоне смешанных лесов в 1,5 раза, а калия в 7 раз больше, чем в той же почве в тайге.

По нашему мнению, это происходит как в результате снижения физиологической активности самих червей, так и вследствие особенностей состава микрофлоры, с которой они симбиотически взаимодействуют. Дело в том, что почвы средней тайги (Вологодская область в наших исследованиях) беднее по составу микрофлоры, чем почвы в подзоне смешанных лесов: в них не встречаются или обнаруживаются в небольших количествах нитрификаторы, а также азотобактер. Численность микрофлоры, развивающейся за счет минеральных источников азота, хотя и выше, чем численность



сапрофитных бактерий, но их относительное содержание ниже, чем в почвах подзоны смешанных лесов.

Различие в физиологической деятельности дождевых червей сказывается и на их влиянии на микрофлору. В средней тайге роль дождевых червей в усилении микробиологической активности снижается по сравнению с их ролью в подзоне смешанных лесов. В условиях средней тайги в экскрементах дождевых червей, при общем увеличении численности микрофлоры, слабо возрастает удельный вес микроорганизмов, развивающихся за счет минеральных источников азота, в подзоне же смешанных лесов удельный вес этой группы возрастает на 30—50%. По сравнению с почвой средней тайги относительное содержание споровых бактерий снижается, содержание актиномицетов повышается, но меньше, чем в подзоне смешанных лесов.

В течение вегетационного периода в деятельности дождевых червей намечается определенная сезонность, которая связана как с физиологической активностью червей, зависящей от условий среды, так и с характером принимаемой ими пищи. Весной, когда после зимнего перерыва возобновляется разложение органического вещества (а потребление его высшей растительностью меньше, чем летом), дождевые черви оказывают большое влияние на подвижность не только азота, но и калия и фосфора. В середине лета эта сторона деятельности дождевых червей затухает и они главным образом мобилизуют азот. Интересно, что такая сезонность наблюдается и в взаимодействии дождевых червей с микрофлорой.

Влияние на микрофлору дождевых червей, живущих в верхних горизонтах (*Lumbricus rubellus*), зависит от времени года в большей степени, чем у червей, обитающих на глубине (*Octolasion lacteum*). В осенний период при обогащении верхних горизонтов свежими растительными остатками *Lumbricus rubellus* способствует усиленному размножению микроорганизмов, участвующих в начальных стадиях разложения органического вещества. В течение лета его воздействие на микрофлору более сходно с таковым у *Octolasion lacteum*: активизируются группы, производящие более глубокую минерализацию органического вещества.

Во время наступления засухи, при пересыхании торфов, физиологическая деятельность дождевых червей резко уменьшается и они уже почти не влияют на доступные растениям азот, фосфор и калий.

Взаимоотношения дождевых червей, микрофлоры и высших растений очень сложны и тесно связаны между собой. Наибольшее влияние на увеличение подвижности питательных веществ растений (азота, фосфора, калия) дождевые черви оказывают весной. В это время деятельность микрофлоры в их кишечнике значительно активнее, чем в почве. Почва плохо аэрирована, насыщена влагой, и условия для развития в ней микрофлоры неблагоприятны. Летом, когда условия существования микрофлоры в почве улучшаются, ею освобождается и переводится в доступные для растений соединения почти весь имеющийся в органическом веществе почвы калий и фосфор. В это же время процессы роста и развития достигают максимума, освобождающиеся вещества тут же поглощаются растениями, и их содержание в почве отмечается лишь в виде следов, вследствие чего в кишечник дождевых червей не попадает органическое вещество, которое может быть источником этих элементов. Поэтому почти не происходит мобилизации микрофлоры, влияющей на увеличение их подвижности. Даже в свежих экскрементах дождевых червей фосфор и калий встречаются в виде следов. Соответственно летом уменьшается разница между общей численностью микрофлоры в почве и кишечнике дождевых червей. Осенью, с появлением нового опада и ухудшением условий существования микрофлоры в почве, ее деятельность в кишечнике дождевых червей относительно увеличивается.

Дождевые черви являются важным посредником в заселении почвы микрофлорой. В первые же сутки нахождения дождевых червей в предварительно стерилизованной почве микрофлора исчисляется десятками и сотнями тысяч. В течение последующих пяти суток количество микроорганизмов уве-



личивается в 10—100 раз. В стерильно полученных экскрементах дождевых червей имеют место те же изменения в количественном составе и в соотношении отдельных групп и видов, которые наблюдаются и в естественных условиях. По мере удлинения срока нахождения экскрементов в почве в них увеличивается общая численность микроорганизмов и продолжают усиливаться группы и виды (микроорганизмов), характерные для дальнейших стадий процесса минерализации.

Приносимая дождевыми червями польза настолько велика, что встает вопрос об искусственном заселении естественных почв дождевыми червями в случаях, когда они отсутствуют там в силу каких-то причин, которые, однако, не препятствуют жизнедеятельности люмбрицид. К числу таких причин относятся прошедшие в прошлом пожары, избыточное увлажнение, устраненное естественным или искусственным дренажем, и т. п. Вторичное естественное заселение новых территорий в таких случаях идет обычно очень медленно, тем более, что часто по соседству отсутствуют те виды, которые по своим экологическим особенностям могли бы жить в данных условиях. Интродукция дождевых червей принесет двойную пользу вследствие введения полезного компонента почвенной фауны и одновременно заражения почв более активным и полезным комплексом микрофлоры.

Институт леса и древесины  
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило  
16 IX 1960

Г. М. СТРОГАЯ

**ОСОБЕННОСТИ БАЛАНСА ЖИРА И ВОДЫ  
В ИНДИВИДУАЛЬНОМ РАЗВИТИИ БАБОЧЕК БОЯРЫШНИЦЫ  
И КАПУСТНОЙ БЕЛЯНКИ КАК ФОРМА АДАПТАЦИИ  
К ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 17 II 1961)

Исследование ставит задачу осмыслить ход некоторых биохимических изменений в индивидуальном развитии филогенетически близких видов бабочек, с различными сроками и характером развития, чтобы выяснить как формируются адаптации насекомых к условиям окружающей среды.

Статья является предварительной, показывающей на основании биохимических данных изменение содержания воды и жира, как основного энергетического депо насекомых, обеспечивающего индивидуальное развитие особи и нормальное воспроизводство — одну из основ существования вида.

В отечественной и зарубежной литературе почти нет работ, посвященных подобному сравнительно-морфоэкологическому анализу индивидуального развития этих родственных бабочек со столь различными условиями существования. Между тем этот анализ может дать ключ к пониманию приспособлений вида к окружающей среде, а следовательно — и причин колебаний численности, — основной теоретической предпосылки управления развитием.

Результаты проведенных анализов показаны на трех графиках, характеризующих особенности изменений содержания воды (рис. 1), сухого вещества (рис. 3) и жира (рис. 2) в течение индивидуального развития бабочек боярышницы и капустной белянки 1-й и 2-й генерации.

Водный баланс у обоих исследованных видов в общих чертах однотипен (рис. 1). Он характеризуется высоким содержанием воды (84,5—87,5%) в начале гусеничной стадии и резким падением ее количества в течение дальнейшего хода развития до минимального у имаго (60—68%).

Значительная дегидратация в течение онтогенеза у исследованных бабочек, приводящая к сравнительно слабой обеспеченности водой имагинальной фазы (67,78% у боярышницы и 60,76% у капустной белянки 1-й генерации и 64,96% — у второй), вызывает необходимость восполнения дефицита воды перед яйцекладкой. Возможно, меньшая дегидратация у бабочек боярышницы — адаптация для сохранения большей влаги, вследствие того, что выход имаго у нее приурочен к наиболее жаркому и засушливому времени, а период от выхода имаго до начала кладки более растянут, чем у капустной белянки 1-й генерации.

Характер изменений общего веса и веса сухого вещества также очень сходен. Вес сухого вещества возрастает до максимального к окончанию питания гусениц, а затем падает с разной степенью быстроты, доходя до минимального у имаго (рис. 3). Изменения общего веса в основном подчиняются этой же схеме. Количество сухого вещества, накопленного гусеницами капустной белянки, особенно 2-й генерации, в течение периода питания, значительно больше, чем у боярышницы.

Жировой баланс, в противоположность балансу воды, своеобразен не только для того и другого вида, но и для разных генераций одного вида, что несомненно является адаптацией к различным условиям существования (рис. 3).

Накопление жира у боярышницы происходит в два периода активного питания гусениц: первый раз в конце лета у гусениц I и II возраста, до впадения их в диапаузу (17,62% (1)) и вторично — в V возрасте (15,44—16,03%

к сухому весу, или 12,97 мг в особи).

Накопление жира у капустной белянки только частично происходит в период питания гусениц V возраста. Большая его часть образуется вследствие внутренних перестроек в организме за счет мобилизации других сухих веществ, как это было отмечено в вредной черепашки (2).

У капустной белянки 1-й генерации накопление жира в течение V возраста сравнительно невелико. Абсолютное количество его увеличивается с 3,18 до 11,05 мг, т. е. менее чем в четыре раза, и доходит до 12,08% к сухому, или 2,36% к общему весу. При окукливании за счет внутренних перестроек, связанных с уменьшением содержания других сухих веществ, происходит резкое увеличение абсолютного количества жира на 72,22%, так что содержание его доходит до 26,13% к сухому и 6,45% к общему весу. У молодых, только что вылупившихся имаго, хотя абсолютное количество жира в особи значительно уменьшается, процентное отношение жира вновь возрастает к сухому весу на 6—8%, достигая в среднем для того и другого пола 29,07 и 11,41% к общему весу.

Это относительное увеличение жира происходит за счет уменьше-

ния других сухих веществ и отчасти вследствие освобождения насекомого от бедных жиром оболочек куколки и различных продуктов метаморфоза.

Таким образом, у бабочек капустной белянки 1-й генерации максимальное количество жира в особи у только что окуклившейся куколки (18,60 мг), а в процентном отношении лучше всего обеспечены жиром молодые, имаго, особенно самки (30,47 % к сухому и 11,75% к общему весу). Если учесть, что более 25% сухого веса, к которому рассчитано содержание жира, приходится на крылья, почти не имеющие его, а весь жир сконцентрирован как резервное вещество, то фактически среднее содержание его примерно 40%.

У капустной белянки 2-й генерации начиная с V возраста происходит непрерывное увеличение содержания жира. Это, вероятно, происходит потому, что затраты при метаморфозе у нее столь экономны, что значительно меньше тех увеличений жира, которые происходят за счет перестроек внутри организма. Наибольшее увеличение количества жира проис-

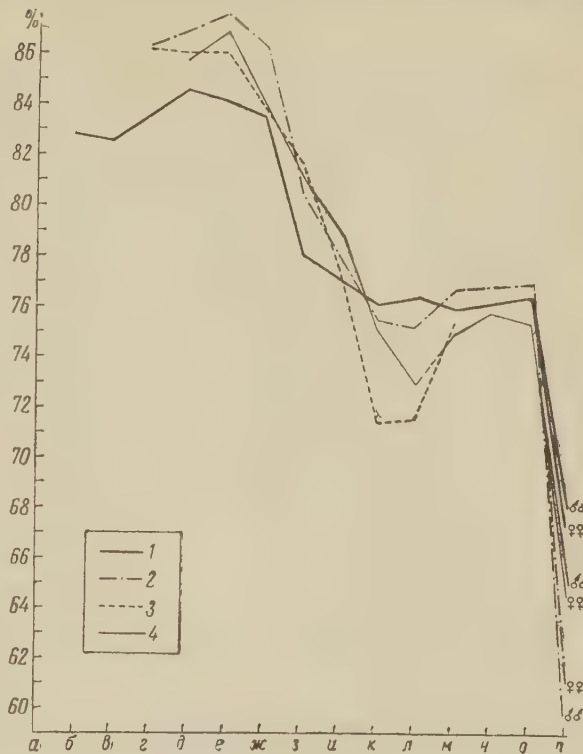


Рис. 1. Содержание воды у бабочек боярышницы и капустной белянки (к общему весу). а — диапаузирующая гусеница II—III возраста; б — гусеница IV возраста, начало; в — то же, середина; г — то же, конец; д — гусеница, линька с IV на V возраст; е — гусеница V возраста, начало; ж — то же, середина; з — то же, конец; и — то же, перед окукливанием; к — prepupa; л — куколка, сразу после окукливания; м — то же, в середине развития + то же, диапаузирующая перед холодами; н — то же, в конце зимы; о — то же, перед выходом имаго; л — имаго ♂♂, ♀♀. 1 — боярышница; 2 — капустная белянка 1-й генерации; 3 — то же, 2-й генерации 1958—1959 гг.; 4 — то же, 2-й генерации 1959—1960 гг.



ходит еще у питающихся гусениц V возраста (15,39% к сухому весу, или 17,73 мг в особи). Затем значительное повышение содержания жира к сухому весу почти на 6%, или около 2,5 мг в абсолютных цифрах, происходит у капустной белянки 2-й генерации эндогенно, в два периода: при переходе в стадию prepup и при окукливании. Далее, до наступления диапаузы, наблюдается еще некоторое относительное повышение содержания жира, не обусловленное абсолютным увеличением его количества. Сравнивая эндогенное увеличение жира у бабочек капустной белянки 1-й и 2-й генераций, видим, что у 2-й генерации оно относительно невелико. Тем не менее, вследствие того, что затраты на метаморфоз у бабочек капустной белянки 2-й генерации не превышают количества вновь образованного жира, содержание его непрерывно растет, так что диапаузирующие куколки в процентном отношении почти

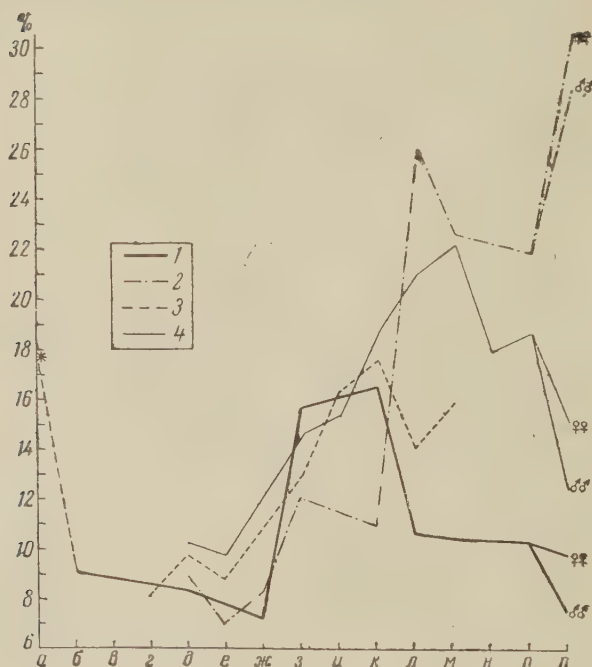


Рис. 2. Содержание жира у бабочек боярышницы и капустной белянки (к сухому весу). Обозначения те же, что на рис. 1. Анализ жира от 23 IX у диапаузирующих гусениц боярышницы II—III возраста приведен по Золотареву (1)

догоняют (рис. 2), а в абсолютных числах значительно перегоняют содержание жира у капустной белянки 1-й генерации, у которой значительное количество его расходуется на метаморфоз. Обеспечение жиром зимующих куколок 2-й генерации капустной белянки почти на 4 мг больше (20,06 мг), чем у куколок 1-й генерации (16,18 мг).

Таким образом, накопление и расходование жира на данном отрезке развития у капустной белянки 2-й генерации направлены на то, чтобы создать наиболее существенные запасы жира, необходимые для успешной перезимовки куколки. В свете этого значительное понижение содержания жира при окукливании у гусениц, ослабленных морозами, как это наблюдалось в 1958 г. (рис. 2), так же как дальнейшее относительное увеличение его содержания за счет мобилизации других запасов сухих веществ, предопределяет ненормальное развитие и значительную гибель генерации.

У боярышницы почти весь жир используется для обеспечения развития. У диапаузирующих гусениц жир обеспечивает нормальную перезимовку и развитие молодых гусениц ранней весной, когда условия питания могут быть неблагоприятными. Большая часть жира (66%), накопленного гусеницами в течение V возраста и в стадии prepup, расходуется на метаморфоз. Вылупляющиеся бабочки боярышницы жиром почти не обеспечены (7,71—9,98% к сухому весу; 2,46—3,24 мг в особи). Это делает обязательным продолжительное имагинальное питание для осуществления размножения.

У капустной белянки 1-й генерации около 29% всего жира используется при метаморфозе. Большая же его часть идет для обеспечения размножения молодых имаго, которые вследствие этого могут в короткий срок без пред-



варительного питания осуществлять массовую яйцекладку. Это несомненно имеет адаптивный характер, так как бабочкам капустной белянки 1-й генерации необходимо в сжатые сроки и в значительном масштабе произвести кладку, чтобы гусеницы 2-й генерации успели подготовиться к зимовке и окуклиться, что было бы затруднительно при растянутой кладке и в нередком для нашей полосы случае наступления ранних заморозков. Подобное явление ослабило куколок и привело бы их к почти полной гибели, что нами наблюдалось в 1957 г. (рис. 2).

У капустной белянки 2-й генерации до впадения куколок в диапаузу расхода жира не наблюдалось, ибо он значительно меньше тех увеличений жира, которые происходят за счет перестроек внутри организма. Жир в основном расходуется для обеспечения перезимовки (более 50%) и завершения метаморфоза; обеспечение молодых имаго не превышает 15%. Таким образом, у беляшницы, развитие которой сложилось по моно-

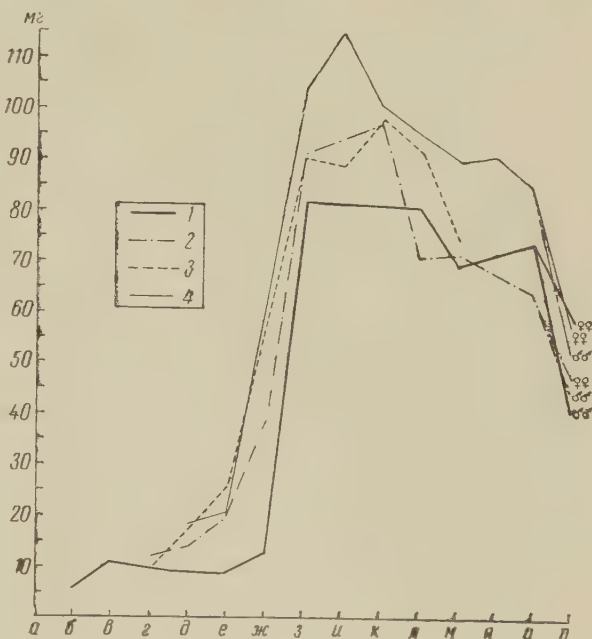


Рис. 3. Содержание сухого вещества у бабочек беляшницы и капустной белянки в мг. Обозначения те же, что на рис. 1

вольтинному типу, адаптации, как можно предполагать, шли, с одной стороны, в направлении поведенческих приспособлений (паутинный кокон зимующих гусениц, создающий искусственный микроклимат), облегчающих условия зимовки и обеспечивающих своевременный выход гусениц из диапаузы (стадии переживания); с другой стороны — по линии физиологических приспособлений, а именно меньшей дегидратации, чем у капустной белянки, обеспечивающей сохранение большей влаги, необходимой при размножении, т. е. служащей обеспечению количественного сохранения вида.

Направление адаптации капустной белянки, развитие которой сложилось по бивольтинному типу, вероятно, пошло по линии физиологических приспособлений. Организм, приспосабливаясь к раннему наступлению похолоданий, обычному в наших широтах, выработал механизм использования резервов и преобразования их в жировые. Эти эндогеннообразованные жиры обеспечивают своевременную кладку бабочек 1-й генерации (стадии обеспечения количественного сохранения вида) и являются залогом достаточного количества жира у зимующей куколки 2-й генерации (стадии переживания). Лучшее обеспечение сухими веществами капустной белянки, в связи со способностью ее преобразовывать из них жиры, по-видимому, является одной из причин ее массового распространения.

Явление эндогенного жиронакопления из других резервных веществ у капустной белянки непитающихся стадий требует дальнейшей расшифровки и детального изучения углеводного обмена.

Поступило  
14 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. Золотарев, Зоол. журн., 29, № 2 (1950). <sup>2</sup> Г. М. Строгая, Сборн. Вредная черепашка, 3, Изд. АН СССР, 1955.

Член-корреспондент АН СССР С. И. КУЗНЕЦОВ и Е. С. ПАНЦХАВА

## ВЛИЯНИЕ МЕТАНОБРАЗУЮЩИХ БАКТЕРИЙ НА УСИЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

При погружении металла в раствор часто, благодаря неоднородности его поверхности, на последней возникают гальванические пары. При этом основной металл становится анодом и начинает растворяться. Примеси представляют собой микрокатоды, и на них начинает выделяться водород.

Если водород с микрокатодом не удаляется и образует защитную пленочку, то электрод поляризуется и процесс коррозии замедляется.

Ряд микроорганизмов способен потреблять водород в процессе жизнедеятельности в качестве источника энергии. Сюда относятся бактерии, окисляющие водород кислородом воздуха, сульфатредуцирующие — использующие для этого процесса кислород сульфатов и, наконец, образующие метан за счет окисления водорода кислородом углекислоты.

Последние две группы являются анаэробными организмами. Уайт и Старки<sup>(5)</sup> показали, что сульфатредуцирующие организмы в процессе водородной редукции сульфатов энергично потребляют молекулярный водород, вызывают катодную деполяризацию и тем усиливают коррозию металлического оборудования. Образующийся при этом в кавернах осадок графитизированного железа в 1 г содержит до нескольких миллионов сульфатредуцирующих бактерий. Аналогичные явления были отмечены на нефтепромыслах в Калиновке<sup>(1, 2)</sup>.

Можно было полагать, что водородная деполяризация катода будет легко происходить в анаэробных условиях также за счет деятельности метанобразующих бактерий.

Поскольку выделение чистой культуры метанобразующих бактерий представляет значительные затруднения, то мы считали возможным проводить опыты с культурой накопления указанных организмов, очищенной от сапрофитных и сульфатредуцирующих бактерий.

Для получения культуры накопления была использована питательная среда Баркера<sup>(4)</sup> следующего состава (в граммах):  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,5;  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,1;  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,01;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  3,5;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  2,7;  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,001;  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,002;  $\text{MnSO}_4$  0,001; в качестве твердого субстрата вводился волокнистый асбест.

Перед посевом, для связывания растворенного кислорода, на каждые 100 мл питательной среды вводился 1 мл 1% раствора  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в 5% растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Среда нейтрализовалась 10% раствором фосфорной кислоты до pH 7,0 и помещалась в атмосферу из 1 части  $\text{CO}_2$  и 4 частей водорода. В качестве посевного материала служила пластовая вода из Новостепановского месторождения нефти.

Через 2 недели, когда давление газовой смеси упало примерно на 100 мм рт. ст., был сделан пересев на питательную среду вышеуказанного состава с добавлением 1% муравьинокислого натрия и 1,5% агар-агара.

Среда разливалась в пробирки и закрывалась резиновой пробкой так, чтобы под ней не оставалось пузырька воздуха. О начале развития судили по образованию разрывов в агаре за счет образования углекислоты и метана.

Для дальнейшей очистки культуры от посторонней микрофлоры с вышеуказанной среды был сделан ряд пересевов на жидкую минеральную среду Баркера в атмосфере из 1 части углекислоты и 4 частей водорода.

После 5-го пассажа культура за 2 недели давала разряжение до 360 мм рт. ст. и не содержала сульфатредуцирующих бактерий и бактерий, растущих на мясо-пептонном агаре. Микроскопически культура состояла из мелких, неподвижных бесспоровых палочек размером  $2-3 \times 0,2 - 0,3 \mu$ ; палочки не развивались на среде со спиртом и уксуснокислым натрием.

На основании указанных признаков мы определили, что имеем пригодную для опытов культуру накопления *Methanobacterium formicicum*.

Изучение влияния *M. formicicum* на усиление электрохимической коррозии проводилось весовым методом<sup>(3)</sup>. Пластинки из листового железа площадью около 3,5 см<sup>2</sup> тщательно очищались от ржавчины, шлифовались до абсолютно ровной поверхности, взвешивались на аналитических весах, погружались в спирт, фламбировались на пламени и на капроновой нитке помещались в сосуд с вышеуказанной средой Баркера. В каждую пробирку вносилось по 5 мл культуры накопления с минеральной среды с содержанием около 1 000 000 бактерий в 1 мл. Сосуд затыкался резиновой пробкой так, чтобы под ней не осталось пузырька воздуха. Опыт был поставлен в 10-кратной повторности. Через 25 дней во всех сосудах была определена активная реакция и окислительно-восстановительный потенциал среды. С пластинок были сняты налеты для микроскопирования и посевов на среду Баркера с муравьинокислым натрием. Пластинки высушивались фильтровальной бумагой, оттирались резинкой до металлического блеска и взвешивались.

На семи пластинках было заметно образование каверн.

Данные анализов сведены в табл. 1. Из нее видно, что потеря в весе кон-

Т а б л и ц а 1

Влияние метанобразующих бактерий на усиление электрохимической коррозии железной пластинки в пересчете на площадь 10 см<sup>2</sup>.

Срок опыта 25 суток

|   | Потеря<br>в весе,<br>мг  | В т. ч. за<br>счет депо-<br>ляриза-<br>ции, мг | гН <sub>2</sub>              |   | Потеря<br>в весе,<br>мг                | В т. ч. за<br>счет депо-<br>ляриза-<br>ции, мг | гН <sub>2</sub>                              |
|---|--------------------------|--|------------------------------|---|--|--|--|
| Электролитическая<br>коррозия без<br>бактерий                                     | 6,0                      | —  | 17,7                         | Электролитическая<br>коррозия в при-<br>сутствии метан-<br>образующих<br>бактерий | 8,9<br>9,9<br>7,6<br>5,7<br>5,7<br>4,0 | 2,9<br>3,9<br>1,6<br>—0,3*<br>—0,3*<br>—2,0*   | 14,9<br>14,7<br>15,6<br>16,5<br>18,0<br>18,0 |
| Электролитическая<br>коррозия в при-<br>сутствии метан-<br>образующих<br>бактерий | 7,0<br>6,8<br>8,3<br>8,8 | 1,0<br>0,8<br>2,3<br>2,8                       | 16,2<br>16,3<br>15,3<br>15,2 |   |  |  |  |

\* Усиление коррозии не происходило благодаря высокой величине гН<sub>2</sub> в культурах.

трольной пластинки соответствовала величине около 6 мг на 10 см<sup>2</sup> свободной поверхности. Пластинки из опытных сосудов, куда была введена культура *Methanobacterium formicicum*, потеряли железа за 25 дней опыта за счет усиления коррозии в среднем на 37%, или на 2,2 мг, больше, чем контроль.

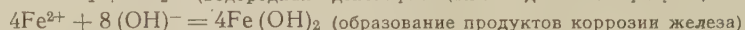
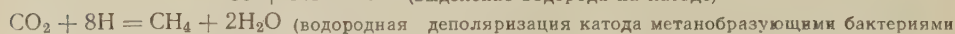
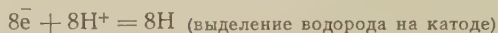
Биологическое усиление процесса коррозии наблюдалось лишь в том случае, если окислительно-восстановительный потенциал среды был ниже гН<sub>2</sub> 16.

Как показали анализы при более высоком потенциале, метанобразующие бактерии не усиливали электрохимической коррозии. Микробиологический контроль опытных пластинок подтвердил указанные наблюдения. *Methanobacterium formicicum* в количестве 3000—5000 клеток на 1 см<sup>2</sup> был обнаружен лишь на тех пластинках, где шло усиление электрохимической коррозии по



сравнению с контролем. Сульфатредуцирующие бактерии ни в одном опыте обнаружены не были.

Самый процесс усиления электрохимической коррозии метанобразующими бактериями может быть представлен следующей схемой:



В подтверждение того, что метанобразующие бактерии вместе с сульфатредуцирующими усиливают электрохимическую коррозию штанг глубинных насосов на нефтяных промыслах Калиновки и Новостепановки, можно привести непосредственные анализы. В графитизированном железе из каверн корродированного оборудования количество метанобразующих бактерий достигало до 800 000, а сульфатредуцирующих 7 000 000 на 1 г осадка. Низкие значения окислительно-восстановительного потенциала,  $\text{rH}_2$  7—10, наличие бикарбонатов и свободной углекислоты, выделение молекулярного водорода за счет электрохимической коррозии железа — все это говорит о благоприятных условиях для развития метанобразующих бактерий и значительной их роли в усилении электрохимической коррозии глубинного нефтяного оборудования.

Институт микробиологии  
Академии наук СССР

Поступило  
5 IV 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. И. Кузнецов, Тр. VI Всесоюз. совещ. по коррозии и защите металлов, Сборн. Теория и практика противокоррозийной защиты сооружений, Изд. АН СССР, 1958, стр. 246. <sup>2</sup> В. А. Кузнецова, У. Б. Аширов и др., Микробиология, 26, в. 3, 330 (1957). <sup>3</sup> Л. А. Розенберг, И. Б. Улановский, Ю. М. Коровин, ДАН, 125, № 4, 909 (1959). <sup>4</sup> H. A. Barker, Bacterial fermentation, N. Y., 1956. <sup>5</sup> K. M. Wight, R. Starkey, J. Bacteriol., 50 (2), 230 (1945).



О. И. ШВЕЦОВА

**К МОРФОЛОГИИ ПОЛИЭДРЕННОГО ВИРУСА  
БОЛЬШОЙ ВОЩИННОЙ МОЛИ (*GALLERIA MELLONELLA* L.)**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 17 II 1961)

Полиэдренная болезнь большой вощинной моли, описанная нами в 1950 г. <sup>(1)</sup>, по патологическим изменениям, затрагивающим большинство тканей насекомых, а также по характеру образующихся в ядрах поражаемых клеток полиэдров, рассматривалась как типичная ядерная полиэдрия. Дальнейшие наши исследования полиэдренных включений, содержащих пучки палочковидных частиц вируса, подтверждают принадлежность этого вируса к роду *Borrelina*.

С целью обнаружения вируса в полиэдренных включениях были проведены предварительные испытания растворимости полиэдров в слабых щелочах. Мы применили рекомендованные Бергольдом растворы соды различной концентрации с добавлением 0,05 М NaCl.

Сравнивая растворимость полиэдров вощинной моли, дубового шелкопряда и непарного шелкопряда в растворах, содержащих 0,006; 0,008; 0,02; 0,03 и 0,05 мол. соды, мы нашли, что полиэдры вощинной моли и непарного шелкопряда растворяются при концентрации соды, близкой к 0,01 М; более устойчивыми к щелочам оказались полиэдры дубового шелкопряда (0,03 М сода).

Для электронномикроскопических наблюдений мы применили кратковременную обработку полиэдров более концентрированными растворами щелочей. Так, для просветления полиэдров и выявления их содержимого мы обрабатывали пленку с нанесенными на нее полиэдрами 0,5% раствором NaOH в течение 10—20 мин., после чего смывали щелочь водой.

Для рассмотрения вирусных пучков мы помещали полиэдры вощинной моли в смесь, содержащую 0,05 мол. соды и 0,05 мол. NaCl, и центрифугировали 2 часа при 9 тыс. об/мин. После промывки дистиллированной водой осадок наносился на пленку и обрабатывался нихромом.

На рис. 1 приведена микрофотография полиэдров вощинной моли в оптическом микроскопе. На рис. 2 показан вид полиэдров в электронном микроскопе до и после обработки щелочью; целые полиэдры имеют преимущественно четырехгранную форму, в препаратах, обработанных щелочью, видны неправильные очертания полиэдров, внутри которых распределены овальные тельца — пучки вируса. Как видно из фотографии, число пучков достигает 25—30.

В препаратах, полученных после 2-часовой обработки полиэдров раствором соды и последующего осаждения частиц в центрифуге, пучки представляются в виде толстых овальных телец (рис. 3 и 4). Кроме пучков в поле зрения микроскопа видны как отдельные палочки вируса, так и палочки, сдвоенные и в сочетании по три. Можно предполагать, что в таком количестве они находятся в каждом пучке.

Полученные нами данные расходятся с сообщением С. М. Гершензона относительно морфологии полиэдренного вируса вощинной моли <sup>(2)</sup>. Не приводя методики электронномикроскопических наблюдений и не иллюстри-

руя их фотоснимками, автор утверждает, что вирус вошинной моли, в отличие от других полиэдренных вирусов, встречается, как правило, не в виде пучков, а поодиночке.

Судя по указанным размерам частиц, а также по количеству их в полиэдрах, соответствующих скорее размерам и количеству пучков, а не элементарных вирусных частиц, автор, видимо, ошибочно принял пучки за вирусные частицы.

Мы получили некоторые дополнительные данные, касающиеся специфичности вируса вошинной моли. В опытах с заражением этим вирусом гусениц непарного шелкопряда, кольчатого шелкопряда, златогузки-боярышницы, яблонной моли и американской белой бабочки нам не удалось вызвать полиэдренного заболевания.

Восприимчивыми к вирусу вошинной моли оказались гусеницы крапивницы (*Vanessa urticae* L.). Восприимчивость некоторых видов нимфалид к вирусу других насекомых отмечена также в работе <sup>(2)</sup>. Полиэдры, полученные в результате искусственного заражения, отличались по размерам и форме от полиэдров, образующихся при естественном заболевании крапивницы (в этом случае многогранники имеют более сглаженные стороны, часто встречаются трехгранные формы), и от полиэдров вошинной моли: по размерам они занимают среднее место между полиэдрами этих двух видов, и среди них реже встречаются четырехгранные формы, характерные для вошинной моли.

Изменение характера полиэдров, образующихся при заражении «чужим вирусом», подтвердилось также при применении серологической реакции. Полиэдры крапивницы не дают реакции агглютинации с антисывороткой к полиэдрам вошинной моли; между тем полиэдры, полученные в результате перекрестного заражения, агглютинировали с ней, хотя и в несколько более слабой степени, чем гомогенные полиэдры. Мы склонны рассматривать этот случай как передачу вируса вошинной моли крапивнице и его изменение в новом хозяине.

Выражаем признательность В. Ф. Машанскому и Е. В. Орловской за выполнение электронномикроскопических снимков.

Всесоюзный институт  
защиты растений

Поступило  
4 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> О. И. Швецова, Микробиология, 19, 532 (1950). <sup>2</sup> С. М. Гершензон, ДАН, 113, № 5, 1161 (1957).

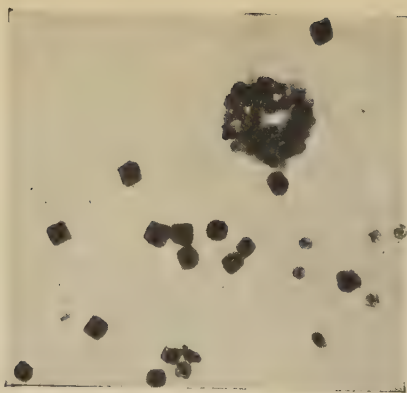


Рис. 1. Микрофотография полиэдров  
большой вошинной моли, 900  $\times$

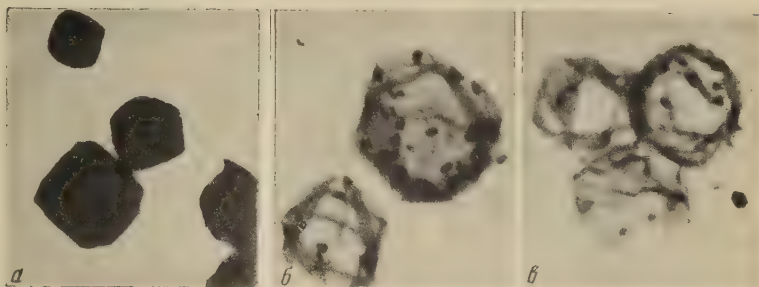
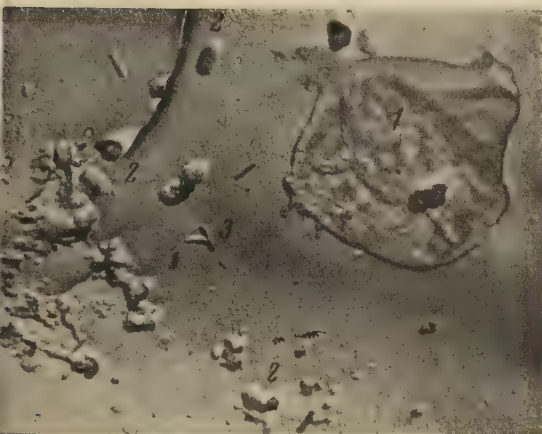


Рис. 2. Электронная микрофотография полиэдров большой вошинной моли. *а, б*— до обработки щелочью, 5000  $\times$ , *в* — после обработки щелочью; видны контуры полиэдров и пучки вируса, 7000  $\times$



3. Электронная микрофотография полиэдренного тела большой вошинной моли. Обработка никхромом. 5000  $\times$ . 1 — полурастворенный полиэдр, 2 — овальные пучки вируса, 3 — палочки вируса

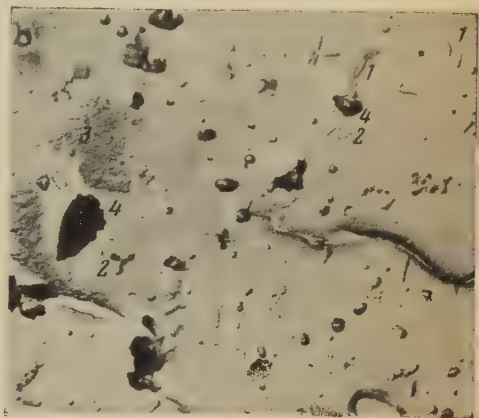


Рис. 4. То же, что и рис. 3. 1 — овальные пучки вируса, 2 — палочки вируса, 3 — растворенные пучки вируса, 4 — остатки полиэдренного белка





А. Б. ГЕЦОВА и Г. А. ВОЛКОВА

О НАКОПЛЕНИИ И ВЫДЕЛЕНИИ СТРОНЦИЯ-90 И ЦЕЗИЯ-137  
РУЧЕЙНИКОМ *HALESUS INTERPUNCTATUS* ZETT.

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 18 II 1961)

Определение коэффициентов накопления в организме элементов, как неоднократно указывалось, представляет большой интерес при изучении биогеохимической роли различных видов пресноводных организмов. В связи с этой же проблемой необходимо установление стойкости накопления организмами различных элементов, которая определяется скоростью и процентом выделения накопленных элементов во внешнюю среду.

В продолжение работ по выведению радиоактивных веществ из водных насекомых (<sup>1</sup>) мы поставили опыты по дезактивации ручейников *Halesus interpunctatus* Zett. в зависимости от времени накопления. Эти исследования, с одной стороны, важны при изучении скорости выведения из организмов радиоактивных веществ, с другой — позволяют подойти к вопросу о механизмах накопления микроэлементов водными насекомыми.

Были использованы радионуклиды  $Sr^{90}$  и  $Cs^{137}$ , важные в практическом отношении, как долгоживущие продукты деления урана.

Методика опытов была такова: в аквариумы насыпался речной песок, клались камушки, веточки водных растений — элодея и роголистник — и личинки ручейников. В каждый сосуд наливалось по 5 л воды и вносился один из двух радионуклидов ( $Sr^{90}$ ,  $Cs^{137}$ ) из расчета примерно 1000 имп/мин на 1 мл воды. Через 3 и 6 час., 1; 4 и 8 суток после начала опыта определенное количество насекомых вынималось из аквариума. Часть шла на приготовление проб для определения исходной концентрации радионуклидов, остальные помещались в такие же аквариумы, но без активности. В чистой воде насекомые находились 1; 4 и 14 суток. Из личинок ручейников, взятых в каж-

Таблица 1

Зависимость выведения  $Sr^{90}$  и  $Cs^{137}$  от времени накопления у ручейников *Halesus interpunctatus* Zett. (через 14 суток)

| Время накопл. | Объект  | Концентрация $Sr^{90}$ * |               | Концентрация $Cs^{137}$ * |              |
|---------------|---------|--------------------------|---------------|---------------------------|--------------|
|               |         | исходная                 | конечная      | исходная                  | конечная     |
| 3 часа        | Личинки | 2 900                    | 396 (13,6)    | 5 685                     | 785 (10,2)   |
|               | Домики  | 49 050                   | 7 480 (15,3)  | 70 500                    | 480 (0,68)   |
| 6 час.        | Личинки | 3 410                    | 690 (20,2)    | 3 780                     | 1 470 (38,8) |
|               | Домики  | 194 000                  | 13 000 (6,7)  | 47 550                    | 1 049 (2,2)  |
| 1 сутки       | Личинки | 3 380                    | 695 (20,5)    | 6 800                     | 4 735 (69,6) |
|               | Домики  | 372 000                  | 18 475 (4,9)  | 70 000                    | 1 520 (2,2)  |
| 4 суток       | Личинки | 2 540                    | 1 695 (66,7)  | 16 300                    | 8 060 (49,4) |
|               | Домики  | 156 000                  | 21 100 (13,5) | 37 400                    | 17 600 (47)  |
| 8 суток       | Личинки | 2 975                    | 1 465 (57,8)  | 17 950                    | 13 650 (76)  |
|               | Домики  | 164 000                  | 18 900 (17)   | 25 350                    | 2 315 (9,1)  |

\* В импульсах в минуту на грамм сухого веса. В скобках — в процентах к исходной концентрации.

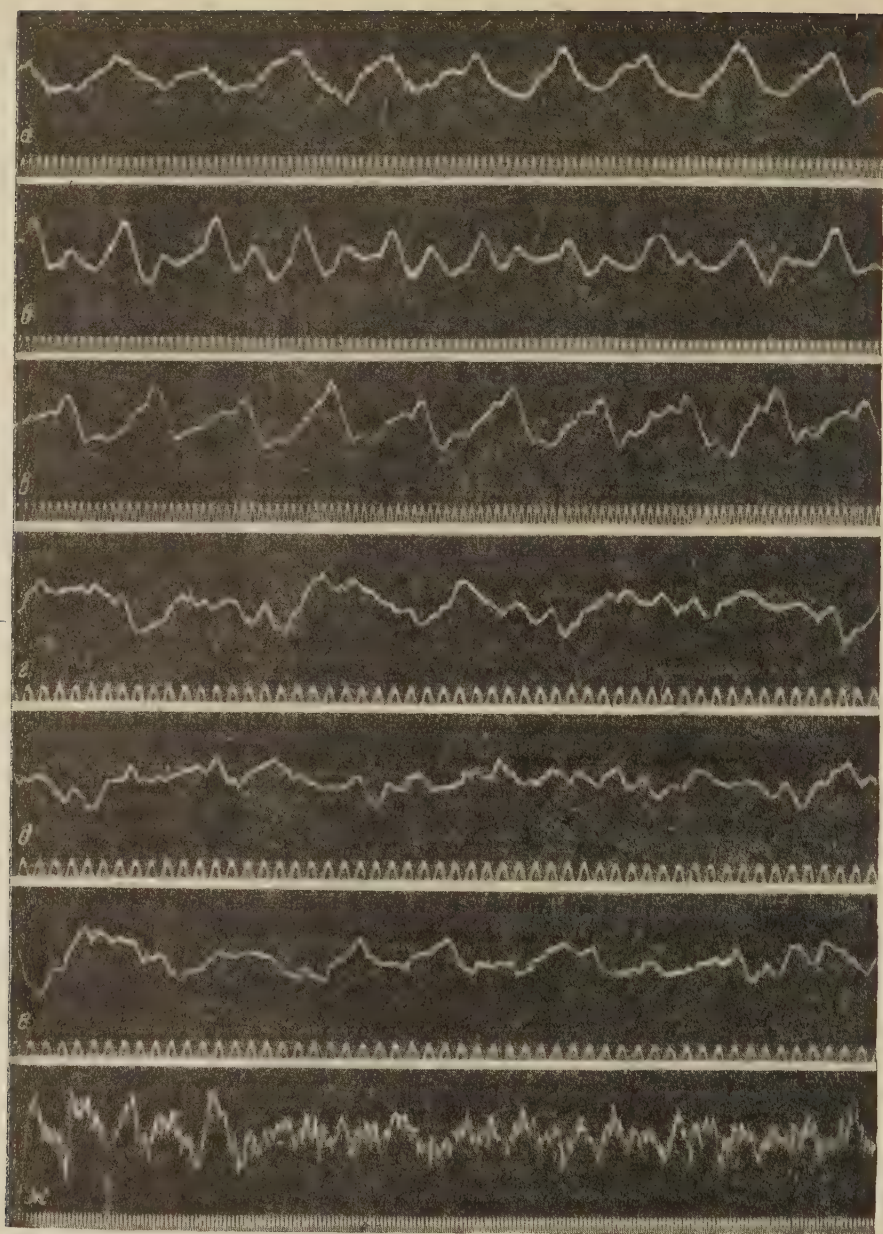


Рис. 1. Осциллограммы звучания самки комара. *а, б, в* — удерживаемый комар, *г, д, ж* — летящий комар. Частота меток времени 3 кгц,

неискаженной записи низких частот требуется расстояние не менее 40—50 см, но для повышения уровня низкочастотных (обычно не слышимых) и высокочастотных составляющих сигнала, поступающего на микрофон, это расстояние уменьшено. На рис. 1 *г, д, ж* показаны осциллограммы улетающего от микрофона комара. В спектре звучания комара можно различить три области частот: низкие, порядка 300 гц, средние, порядка 1—5 кгц, и высокие, около 15—18 кгц.

Вопрос об источниках звуковых колебаний, издаваемых комаром, до настоящего времени не изучен, однако можно считать, что низкочастотная область спектра обусловлена колебаниями крыла, а положение этой



области зависит от возраста или вида двукрылых. Форма колебаний летящего комара заметно отличается от формы кривой для удерживаемого, что видно из сравнения рис. 1 *г, д, е* с рис. 1 *а, б, в*. В первом случае на кривую основных колебаний накладываются характерные колебания средних и высоких частот. Во втором случае сохраняются лишь колебания низких и высоких частот, а средние частоты почти не проявляются. Последнее может быть связано с самим способом удержания комара.

На рис. 2 *а, б* показаны результаты графического анализа осциллограмм, приведенных на рис. 1, в области частот до 1,5 кгц. Анализ показывает, что в спектре летящего комара преобладают обертоны основных колебаний крыла, а сами основные колебания (330—340 гц) всегда выше, чем у удерживаемого комара (260—290 гц). Это изменение основной частоты происходит постепенно, что можно видеть из рис. 1 *ж*, где приведена осциллограмма звучания комара в первый момент полета.

Наличие трех областей частот в спектре не согласуется с основным на слуховом ощущении представлением о комаре, как объекте, издающем звуки высоких тонов. Слуховое ощущение окраски звучания комара объясняется различной силой звука в разных частях его спектра и пониженной чувствительностью уха человека в области низких и высоких частот при малых уровнях сигнала <sup>(2)</sup>. Поэтому колебания низких частот, хотя и большие по амплитуде, чем в области средних частот, вносят меньший вклад в общую громкость, а амплитуда высокочастотных колебаний, вероятно, ниже порога слышимости. Таким образом, слуховой аппарат человека воспринимает звуки лишь из средней области спектра звучания комара.

Предложенный метод записи и визуализации спектров звучания комара на стандартной акустической аппаратуре может быть использован для решения ряда задач, интересующих биологию. В частности, таким методом могут быть решены вопросы об источниках звуков, издаваемых насекомыми, об изменении характера их звучания в различных условиях и, может быть, о воздействии звуковых или ультразвуковых сигналов на кровососущих двукрылых.

Институт физики  
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило  
18 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> R. Busnel, Colloque sur l'acoustique des orthoptères, Paris, 1957. <sup>2</sup> Е. Скучик, Основы акустики, 2, ИЛ, 1959, стр. 96.

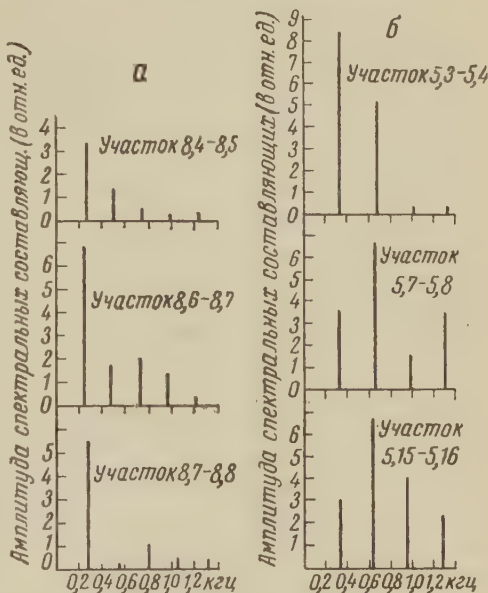


Рис. 2. Спектральный состав колебаний до 1,5 кгц. *а* — для осциллограмм рис. 1 *а, б, в*; *б* — для осциллограмм рис. 1 *г, д, е*

В. Л. КРЕТОВИЧ и К. М. СТЕПАНОВИЧ

## СИНТЕЗ СЕРИНА ИЗ ОКСИПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ В РАСТЕНИЯХ

(Представлено академиком А. И. Опариным 9 III 1961)

Биосинтез серина в растениях может осуществляться путем конденсации глицина с формальдегидом при участии тетрагидрофолевой кислоты и пиридоксальфосфата (<sup>1-5</sup>). Ичихара и Гринберг (<sup>6</sup>) показали, что у животных трехуглеродными безазотистыми предшественниками серина являются 3-фосфоглицериновая и 3-фосфооксипириновинградная кислоты. Хенфорд и Дэвис (<sup>7</sup>) установили, что образование серина из 3-фосфоглицериновой кислоты имеет место также и в растениях. По данным этих авторов, ферментный препарат из этиолированных проростков гороха катализировал образование 3-фосфосерина из 3-фосфоглицериновой кислоты в ходе двух последовательных реакций:

1. D-3-фосфоглицерат + ДПН  $\rightleftharpoons$  3-фосфооксипириват + ДПНН + H<sup>+</sup>
2. 3-фосфооксипириват + L-глутамат  $\rightleftharpoons$  3-фосфосерин +  $\alpha$ -кетоглутарат

В этом же ферментном препарате ими было показано наличие специфической фосфатазы 3-фосфосерина, которая превращает его в свободный серин.

Однако не исключено, что серин может образовываться в растениях и непосредственно из оксипировинградной кислоты, являющейся его ближайшим безазотистым предшественником.

Целью данной работы было выяснение вопроса о возможности участия оксипировинградной кислоты в синтезе серина у растений. Этот вопрос особенно интересен в связи с тем, что оксипировинградная кислота является природным метаболитом, найденным в растениях. Так, Виртанен и Альфтан (<sup>8</sup>) нашли, что в 100 г свежих ягод брусники содержится 40  $\mu$ г оксипировинградной кислоты, а в 100 г ягод клюквы 25  $\mu$ г. В наших опытах мы использовали свободную оксипировинградную кислоту, которую синтезировали по несколько видоизмененной методике Диккенса и Вильямсона (<sup>9</sup>). Синтез состоял из следующих этапов.

1. Получение бромпириновинградной кислоты (<sup>10</sup>) путем бромирования трижды перегнанной при 59° и 10 мм рт. ст. сухой пириновинградной кислоты эквимольным количеством высушенного над H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> брома. Кристаллы бромпириновинградной кислоты, полученные после высушивания над NaOH густого сиропа, перекристаллизовывали из горячего хлороформа. Полученные кристаллы имели т. пл. 58°.

2. Получение литиевой соли оксипировинградной кислоты 2 мол. LiOH (до розовой окраски по фенолфталеину), последующей обработки полученного раствора активированным углем и удалением в вакууме воды до начала кристаллизации. Высушенную над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> соль перекристаллизовывали из горячей (60—80°) воды и снова сушили.

3. Приготовление свободной оксипировинградной кислоты. 500 мг перекристаллизованного оксипириваталития в 20 мл воды встряхивали в течение 10 мин. с 20 мл суспензии катио-



нита КУ-2 ( $H^+$ ), содержащими 10 г сухого КУ-2. Фильтрат и промывные воды высушивали лиофильно из замороженного состояния и еще сутки сушили в вакууме над  $P_2O_5$ . Оксипировиноградную кислоту экстрагировали сухим эфиром (15 мл), осаждали добавлением петролейного эфира (т. кип.  $60-80^\circ$ ) до прекращения появления мути. Через 2 суток раствор сливали, к белому осадку добавляли последовательно равные количества (по 10 мл) ацетона и петролейного эфира. Спустя 2 суток выдерживания при  $0^\circ$  выпадали белые кристаллы оксипировиноградной кислоты, которые собирали и высушивали в вакууме над  $H_2SO_4$  и парафином. Спустя 4 часа т. пл. была  $82^\circ$ ; через сутки она повышалась до  $86-90^\circ$ . Полученную свободную оксипировиноградную кислоту анализировали хроматографически с использованием в качестве растворителя смеси *n*-бутанол — муравьиная кислота — вода (18: 2:9)<sup>(11)</sup>. Растворитель дважды пропускали через хроматограмму (бумага Ленинградская медленная № 2), каждый раз — сутки. После высушивания на воздухе хроматограмму опрыскивали раствором бромфенолового синего в 96%-ном спирте (рН 6,7). На синем фоне обнаруживалось одно желтое пятно оксипировиноградной кислоты с  $R_f = 0,5$ . Из свободной кислоты и ее литиевой соли получили 2,4-динитрофенилгидразоны (2,4-ДФГ), которые после перекристаллизации показали т. пл.  $160^\circ$ . При хроматографическом исследовании гидразонов по Каваллини и Фронталли<sup>(12)</sup> получили два пятна с  $R_f = 0,39$ , и 0,44. Хроматографический анализ 2,4-ДФГ показал, что синтезированная оксипировиноградная кислота была свободна от примеси пировиноградной кислоты и ее солей.

Опыты с гомогенатами из 8-дневных проростков пшеницы и из 2-недельных проростков гороха проводили по следующей схеме: вариант I — 0,8 мл гомогената + 0,4 мл воды; вариант II — 0,8 мл гомогената + 0,4 мл раствора оксипирувата  $NH_4$ ; вариант III — 0,8 мл гомогената + 0,4 мл раствора оксипирувата K.

Растворы оксипирувата калия и аммония были получены путем нейтрализации непосредственно перед опытом свободной оксипировиноградной кислоты разбавленными растворами KOH или  $NH_4OH$ . Опыты с гомогенатами проводили при рН 7,5—7,6. Гомогенаты с таким рН получали путем растирания 5 г замороженных сухим льдом зеленых проростков в ступке, охлажденной смесью из сухого льда со спиртом, и добавления, после оттаивания, 10 мл фосфатного буфера с рН 9,18 и 15 мг  $NaHCO_3$  (для гомогената из пшеницы) или 5 мл фосфатного буфера рН 6,98 и 15 мг  $NaHCO_3$  (для гомогената из гороха). В опытах использовали 0,03 M раствор оксипировиноградной кислоты, так что конечная концентрация ее в смеси была равна 0,01 M. Инкубацию проводили 1,5 часа при  $37^\circ$ , после чего реакцию останавливали добавлением 7,8 мл 96%-ного этанола (конечная концентрация спирта 80%). После стояния смеси в течение ночи при  $0-4^\circ$  отделяли центрифугированием осадок, надосадочную жидкость упаривали досуха в вакуум-эксикаторе над NaOH, к сухому остатку добавляли 1 мл 10% изопропанола, снова центрифугировали и из надосадочной жидкости микропипеткой отбирали пробы для количественного определения аминокислот и амидов методом хроматографии на бумаге<sup>(13)</sup>. Данные, полученные в типичных опытах с пшеницей и горохом, представлены в табл. 1, из которой видно, что добавление оксипировиноградной кислоты к гомогенату вызывает интенсивный синтез серина, сопровождающийся уменьшением содержания некоторых аминокислот и амидов. Особенно интенсивно расходуются глутаминовая кислота и аланин; менее энергично тратятся  $\gamma$ -аминомасляная кислота, глутамин и аспарагин. Таким образом, очевидно, что биосинтез серина из оксипировиноградной кислоты происходит путем переаминирования ее с указанными аминокислотами и амидами. Убыль глутаминовой кислоты, а также других аминокислот и амидов, наиболее интенсивна в случае введения в гомогенат оксипирувата калия. Таким образом, наличие в гомогенате ионов аммония оказывает «сберегающее»

Таблица 1

Содержание свободных аминокислот и амидов в гомогенатах из проростков пшеницы и гороха (в микромолях на весь объем опытной смеси)

| Аминокислоты, амиды     | Вар. I | Вар. II | Вар. III |
|-------------------------|--------|---------|----------|
| Пшеница                 |        |         |          |
| Аспарагиновая кислота   | 0,25   | 0,50    | 0,58     |
| Глутаминовая кислота    | 0,28   | 0,12    | 0,07     |
| Серин                   | 0,12   | 0,43    | 0,51     |
| Аспарагин               | 0,33   | 0,30    | 0,25     |
| Аланин                  | 0,26   | 0,23    | 0,10     |
| Глутамин                | 0,37   | 0,26    | 0,21     |
| γ-Аминомасляная кислота | 0,21   | 0,14    | 0,14     |
| Горох                   |        |         |          |
| Аспарагиновая кислота   | 0,68   | 1,35    | 1,35     |
| Глутаминовая кислота    | 2,33   | 1,59    | 1,34     |
| Серин                   | 2,00   | 3,59    | 3,88     |

Институт биохимии им. А. Н. Баха  
Академии наук СССР

Поступило  
6 III 1961

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> M. Zelinková, F. Šorm, Chem. Listy, 50(80), 841 (1956). <sup>2</sup> R. Rabson, N. E. Tolbert, Plant Physiol., 32, suppl., 35 (1957). <sup>3</sup> E. Bilinski, W. B. McConnell, Canad. J. Biochem. and Physiol., 36, 381 (1958). <sup>4</sup> A. P. Wilkinson, D. D. Davies, Nature, 181, 1071 (1958). <sup>5</sup> A. H. W. Hauschild, Canad. J. Biochem. and Physiol., 37, 887 (1959). <sup>6</sup> A. Ichihara, D. M. Greenberg, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 41, 605 (1955). <sup>7</sup> J. Hanford D. D. Davies, Nature, 182, 532 (1958). <sup>8</sup> A. I. Virtanen, M. Alfthan, Acta Chem. Scand., 9, 188 (1955). <sup>9</sup> F. Dickens, D. H. Williamson, Biochem. J., 68, 74 (1958). <sup>10</sup> D. B. Sprinson, E. Chargaff, J. Biol. Chem., 164, 417 (1946). <sup>11</sup> M. L. Buch, R. Montgomery, W. L. Porter, Anal. Chem., 24, 489 (1952). <sup>12</sup> D. Cavallini, M. Frontali, Biochim. et Biophys. Acta, 13, 439 (1954). <sup>13</sup> В. Л. Кретович, Ж. В. Успенская, Биохимия, 23, 248 (1958).

действие на свободные аминокислоты гомогената. Как видно из данных табл. 1, добавление к гомогенату оксипировиноградной кислоты вызывает значительный синтез аспарагиновой кислоты. Этот факт представляет большой интерес и требует постановки специальных опытов для выяснения ферментативного механизма синтеза аспарагиновой кислоты из оксипирувата.

Полученные нами данные показывают, что в гомогенатах из зеленых проростков пшеницы и гороха происходит синтез серина из оксипировиноградной кислоты. Синтез этот сопровождается расходом ряда аминокислот и амидов, и, по-видимому, протекает путем переаминирования оксипировиноградной кислоты с этими аминокислотами и амидами. Добавление к гомогенату оксипирувата, наряду с синтезом серина, вызывает также синтез аспарагиновой кислоты.

А. А. БЕРЗИН

## О МЕТОДИКАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА САМОК КАШАЛОТОВ (*PHYSETER CATODON L.*)

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 24 I 1961)

До последнего времени в науке существовало твердое убеждение в быстром темпе роста и раннем половом созревании кашалотов. Считалось, что самки кашалотов достигают половой зрелости в возрасте 1,5 лет (<sup>10, 13, 25</sup>).

Единственным способом определения возраста самок (для самцов вообще никакой методики не существовало) был метод подсчета на яичниках следов желтых тел овуляции. Основной трудностью метода было и остается окончательное разрешение вопроса о характере овуляции, т. е. все ли следы желтых тел, различимые на яичниках, являются следствием беременности или частично появились в результате спонтанной овуляции. Для более мелких представителей зубатых китообразных (<sup>5, 10, 11, 14</sup>) провоцированный характер овуляции (а значит и отсутствие желтых тел овуляции) можно считать доказанным. Но даже после разрешения спорного вопроса о продолжительности полового цикла и количестве овуляций за половой цикл на основании анализа яичников нельзя дать заключение о времени наступления половой зрелости, о регулярности щенки, что имеет очень большое значение, так как трудно предположить, что щенение проходило без перерывов, особенно в старшем возрасте, а также о времени, прошедшем после прекращения деятельности яичников.

В 1950 г. была разработана (<sup>30</sup>) методика определения по непосредственным возрастным показателям — по слоистости дентина зубов — и определен возраст у морских котиков. Это положило начало ряду аналогичных работ по многим другим морским млекопитающим — тюленям (<sup>17, 18, 20, 22, 23</sup>), китообразным (<sup>27, 31</sup>), в том числе и кашалотам (<sup>28</sup>).

С 1957 г. мы также приступили к разработке методики и определению возраста кашалотов по периодической слоистости дентина зубов.

Для самцов кашалотов, составляющих основу промысла советских дальневосточных китобойных флотилий, новая методика является первой и пока единственной, поэтому разработка ее очень важна. Для самок кашалотов новый метод дает возможность вести определение возраста двумя параллельными путями — по яичникам и зубам, что всегда приводит к более достоверным результатам. Кроме того, по новой методике возраст определяется по непосредственным показателям.

Мы провели определение возраста 61 самки \*, добытой в 1958—1959 гг. китобойной флотилией «Алеут» и Второй дальневосточной флотилией; из них возраст 31 самки определяли двумя указанными выше методами.

При определении возраста по периодической слоистости дентина зубов — на основании анализа числа слоев у мелких кашалотов и по аналогии с финвалом (<sup>19</sup>) — Nishiwaki и др. (<sup>28</sup>) считают, что в зубах у кашалотов ежегодно образуется по два слоя дентина и количество слоев по всей зубной серии одинаково. Определяя возраст самок по яичникам, эти авторы исходили

\* Ограниченное количество кашалотов, длиной меньше 10,7 м, в том числе и лактирующих самок, было добыто для научно-исследовательских целей по специальному разрешению Главгосрыбвода.



из спонтанной овуляции и, оперируя осредненными данными, пришли к выводу, что за двухлетний половой цикл на яичниках образуется два желтых тела (или соответственно два следа от них). Они не указывают на различия между следами желтых тел беременности и овуляции.

Определяя возраст кашалотов по осевым спилам первых и последних зубов, мы также считаем, что за год образуется по два широких слоя дентина, но, однако, не признаем, что этиология этих наслоений раскрыта, и в этом видим самое уязвимое место новой методики.

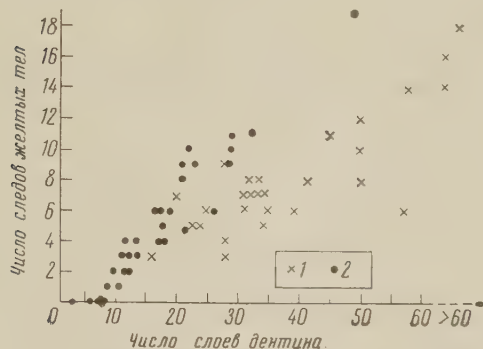


Рис. 1. Зависимость между количеством следов желтых тел беременности на яичниках кашалота и числом слоев дентина в зубах. 1 — данные автора, 2 — данные японских исследователей<sup>(28)</sup>

ная цифра настолько мала, что лежит в пределах вполне возможной методической ошибки, а если даже и возможно появление такого количества следов желтых тел овуляции среди огромного материала, то ими можно пренебречь и в расчет не принимать.

Далее, у усатых китов, у которых по данным ((<sup>1-3</sup>, <sup>21</sup>, <sup>29</sup>) и др.) овуляция спонтанная, на яичниках (например, финвала) отмечено до 33 следов овуляций (<sup>1</sup>, <sup>3</sup>), причем необходимо учесть, что такое количество следов образуется при моногамии. Можно быть уверенным, что спаривание самки финвала (а значит и возможность беременности) в сезон размножения возможно гораздо чаще, чем каждой самки кашалота в условиях гаремов. Тем не менее, по данным ((<sup>25</sup>, <sup>28</sup>) и др.) и по материалам Е. С. Чужакиной, а также нашим данным, количество следов овуляций не превышает, как правило, 17—19. Интересно, что примерно такое же максимальное количество следов или немного меньше (что вполне естественно) отмечено и для представителей семейства дельфинов (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>, <sup>8</sup>, <sup>11</sup>), для которых доказана провоцированная овуляция. При наличии больших гаремов и в случае спонтанной овуляции, как предполагают отдельные авторы, количество следов должно было бы быть значительно большим не только по сравнению с указанными цифрами, но и по сравнению с усатыми китами. В данном случае именно провоцированная овуляция является биологически целесообразной.

Следы от атрезирующихся фолликулов достаточно хорошо отличаются, как и у других зубатых китов, от следов желтых тел беременности.

Беременность кашалотов мы принимаем равной 16—17 мес. (<sup>16</sup>, <sup>25</sup>, <sup>26</sup>). Лактация не препятствует спариванию и новой беременности, так же как и у других видов китообразных (и усатых (<sup>4</sup>, <sup>15</sup>), и зубатых (<sup>7</sup>, <sup>9</sup>, <sup>11</sup>, <sup>12</sup>, <sup>14</sup>, <sup>24</sup>)). Тем самым цикл размножения равен 1,5 годам с возможным перерывом после следующих друг за другом 3—4 деторождений.

Половая зрелость самок кашалотов, как следует из последних данных (<sup>28</sup>), а также наших небольших материалов, наступает в возрасте 4—5 лет.

Новое определение времени наступления половозрелости хорошо согласуется с временем наступления половой зрелости для других представителей

При определении возраста самок кашалотов по следам желтых тел, мы исходили из следующих положений, отличных от изложенных выше предположений японских исследователей.

Овуляция у самок кашалотов, как и у других представителей зубатых китообразных—белухи (<sup>7</sup>, <sup>14</sup>), дельфинов (<sup>8-11</sup>), провоцированная и, следовательно, каждый след на яичниках является результатом беременности. Е. С. Чужакина (<sup>13</sup>), проводившая гистологический анализ следов желтых тел, отмечает наличие следов желтых тел овуляции и определяет, что их количество может быть до 2% от общего числа следов. Считаем, что указанная



## Результаты анализа возраста самок

| №№<br>п. п. | Длина,<br>м | Физиологич. сост. самки<br>или длина эмбриона, см | Длина яични-<br>ков, см |    | Сл.ж.т. б.<br>ж.т.б.* |     | Возраст, лет |          |
|-------------|-------------|---|-------------------------|----|-----------------------|-----|--------------|----------|
|             |             |   | I                       | II | I                     | II  | по яичник.   | по зубам |
| 1           | 8,5         | Инфантильная                                      | Не измерены             |    | 0/0                   | 0/0 | до 4,5       | 4        |
| 2           | 8,7         | »   | »                       |    | 0/0                   | 0/0 | до 4,5       | 4        |
| 3           | 9,3         | Яловая  | 15                      | 14 | 1/0                   | 3/0 | 11,5         | 14       |
| 4           | 9,8         | 400   | 22                      | 21 | 1/1                   | 1/0 | 9            | 8        |
| 5           | 9,9         | 400   | 22                      | 16 | 5/1                   | 2/0 | 16,5         | 16,5     |
| 6           | 10,1        | 17  | 18                      | 19 | 3/1                   | 2/0 | 12,5         | 12,5     |
| 7           | 10,1        | Лактирующая                                       | 21                      | 25 | 3/0                   | 4/0 | 15           | 16       |
| 8           | 10,1        | 13,5  | 20                      | 21 | 6/0                   | 3/1 | 18,5         | 25       |
| 9           | 10,2        | 412   | 30                      | 32 | 2/0                   | 2/1 | 12           | 11       |
| 10          | 10,2        | Эмбр. не найд.                                    | 20                      | 21 | 2/0                   | 2/1 | 11           | 11,5     |
| 11          | 10,2        | 12  | 21                      | 20 | 0/0                   | 2/1 | 8            | 14       |
| 12          | 10,3        | 398   | 16                      | 18 | 1/1                   | 5/0 | 16,5         | 16       |
| 13          | 10,4        | Яловая  | 19                      | 21 | 3/0                   | 4/0 | 15,5         | 16,5     |
| 14          | 10,4        | »   | 19                      | 18 | 7/0                   | 6/0 | 24,5         | 15++     |
| 15          | 10,5        | Лактирующая                                       | 13                      | 15 | 3/0                   | 4/0 | 15           | 10       |
| 16          | 10,5        | 412   | 21                      | 20 | 5/0                   | 3/1 | 18           | 14       |
| 17          | 10,5        | 400   | 28                      | 30 | 4/0                   | 2/1 | 15           | 15,5     |
| 18          | 10,5        | Яловая  | 22                      | 23 | 2/0                   | 3/0 | 13           | 17       |
| 19          | 10,7        | Лактирующая                                       | 18                      | 18 | 3/0                   | 3/0 | 14           | 19,5     |
| 20          | 10,8        | 26  | 23                      | 22 | 4/0                   | 3/1 | 15,5         | 16       |
| 21          | 10,8        | 36  | Не измерены             |    | 3/1                   | 2/0 | 12,5         | 17,5     |
| 22          | 10,9        | Эмбр. не найд.                                    | »                       |    | 8/0                   | 3/1 | 21,5         | 25       |
| 23          | 10,9        | 365   | 27                      | 30 | 2/0                   | 3/1 | 13,5         | 28,5     |
| 24          | 11,1        | Эмбр. не найд.                                    | Не измерены             |    | 8/0                   | 9/1 | 30,5         | 35+      |
| 25          | 11,2        | 439   | 21                      | 28 | 4/0                   | 1/1 | 13,5         | 15,5     |
| 26          | 11,2        | Эмбр. не найд.                                    | 32                      | 33 | 4/0                   | 3/1 | 15,5         | 20,5     |
| 27          | 11,2        | Яловая  | 22                      | 23 | 6/0                   | 8/0 | 26,5         | 29       |
| 28          | 11,3        | »   | 17                      | 16 | 8/0                   | 6/0 | 26,5         | 30+      |
| 29          | 11,4        | »   | 15                      | 12 | 8/0                   | 3/0 | 21,5         | 22,5     |
| 30          | 11,6        | Лактирующая                                       | 17                      | 13 | 4/0                   | 4/0 | 17           | 25       |
| 31          | 11,7        | Яловая  | 14                      | 14 | 10/0                  | 6/0 | 29           | 30+      |

Примечание. Знак + означает, что возраст самок немного больше, чем можно определить по зубам, так как полость пульпы закрылась; знак ++ означает, что возраст самки значительно больше, чем можно определить, так как полость пульпы закрылась давно, а с вершины зуба значительное количество слоев дентина стерлось.

\* ж. т. б.— желтые тела беременности.

зубатых китообразных, например у дельфинов это 3—4 года (<sup>6,8,9,11</sup>). Интересно, что и раньше А. Г. Томилин (<sup>12</sup>) высказывал недоумение о несоответствии в сроках наступления половозрелости мелких (3 года) и крупных (1,5 года) зубатых китообразных. Теперь оно устранено установлением более позднего времени полового созревания крупных зубатых китов — кашалотов\*.

При исчислении возраста самок по яичникам мы учитывали возраст эмбрионов или состояние самки, например яловость. Возраст, вычисленный по следам, суммировали со временем достижения половой зрелости: в среднем 4,5 года.

Результаты анализа возраста 31 самки сведены в табл. 1. Зависимость между количеством слоев дентина в зубах и количеством следов желтых тел беременности на яичниках показана на рис. 1.

Как показывают данные табл. 1, в 35% случаев возраст, определенный совершенно различными методами, совпадает совершенно точно (с разницей до 1 года в среднем и старшем возрасте). Для более чем 40% самок возраст, определенный по зубам, оказался большим, особенно в старшем возрасте

\* Нет пока единого мнения в последних исследованиях советских и зарубежных ученых о времени достижения половозрелости белухи: 1,5—2 года по С. Е. Клейненбергу и А. В. Яблокову (?) и 6—8 лет по Sergeant'у (<sup>81</sup>).

(после 15—18 лет, определенных по зубам), и это совершенно естественно, так как в добыче из-за ограничительных мер превалируют крупные (для самок вообще) особи. А поэтому, как это предполагали отдельные исследователи и ранее (<sup>8, 9</sup>), закономерно, что периодика щенки нарушается перерывами в деторождении, которые накапливаясь дают в результате определений по яичникам сильно заниженный возраст по сравнению с истинным, что и подтвердили полученные данные определения возраста по зубам. В какой-то степени об этом же свидетельствует и следующая, видимая из табл. 1, корреляция: в половине случаев несовпадения вычисленных возрастов (с большим возрастом, определенным по зубам) количество желтых тел беременности в разных яичниках не совпадает на 2 и более. Это может говорить о том, что, как правило, в подготовке яичников к овуляции соблюдается очередность, и (при провоцированной овуляции) в случае отсутствия самца или при несовпадении сезона размножения с активизацией деятельности яичников (реального благодаря полуторалетнему, а не годовому или двухгодовому циклу размножения) овуляция не происходит, а в следующий сезон овулирует другой яичник.

В четырех случаях возраст, определенный по яичникам, больше, чем возраст, определенный по зубам; правда, в двух из этих случаев разница была всего в 1 год, что можно допустить, а в двух других разница для среднего возраста весьма велика (4—5 лет, №№ 15 и 16) и пока необъяснима.

На графике (рис. 1) нами использованы данные японских исследователей и наши данные. Поскольку Nishiwaki и др. (<sup>28</sup>) считают, что на яичниках одно желтое тело образуется за 1 год, а по нашим данным — за 1,5 года, координаты точек по нашим материалам располагаются более полого по сравнению с координатами точек по японским материалам. Видно также, что в добыче советских китобойных флотилий преобладают более старые самки, чем в добыче японских флотилий из района Японских островов.

Тихоокеанский научно-исследовательский институт  
рыбного хозяйства и океанографии

Поступило  
19 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Земский, Вopr. биологии размножения финвала Антарктики, Автореф. диссертации, М., 1953.
- <sup>2</sup> В. А. Земский, Бюлл. МОИП, отд. биол., **61**, № 6 (1956).
- <sup>3</sup> В. А. Земский, Тр. Всесоюз. научно-иссл. инст. морск. рыбн. хоз и океаногр., **33** (1958).
- <sup>4</sup> М. В. Ивашин, Информ. сборн. Всесоюз. научно-иссл. инст. морск. рыбн. хоз. и океаногр., № 7, М., 1959.
- <sup>5</sup> С. Е. Клейненберг, ДАН, **57**, № 3 (1947).
- <sup>6</sup> С. Е. Клейненберг, Млекопитающие Черного и Азовского морей, Изд. АН СССР, 1956.
- <sup>7</sup> С. Е. Клейненберг, А. В. Яблоков, Тр. Полярн. научно-иссл. инст. морск. рыбн. хоз. и океаногр., в. 12 (1960).
- <sup>8</sup> М. М. Слепцов, Бюлл. МОИП, отд. биол., **49**, в. 2 (1940).
- <sup>9</sup> М. М. Слепцов, Зоол. журн., **20**, в. 4—5 (1941).
- <sup>10</sup> М. М. Слепцов, Китообразные дальневосточных морей, Владивосток, 1955.
- <sup>11</sup> В. Е. Соколов, Бюлл. МОИП, отд. биол., **59**, в. 1 (1954).
- <sup>12</sup> А. Г. Томилин, Звери СССР и прилежащих стран, **9**, Китообразные, Изд. АН СССР, 1957.
- <sup>13</sup> Е. С. Чужакина, Тр. Инст. океанол. АН СССР, **18** (1955).
- <sup>14</sup> А. В. Яблоков, Тез. докл. 3 молодежной конф. Инст. морфол. животн. АН СССР, 1959.
- <sup>15</sup> R. G. Chittleborough, Austral. J. Marine and Freshw. Res., **9**, № 1 (1958).
- <sup>16</sup> R. Clarke, Norsk. hvalfangst-tidende, **45**, № 8 (1956).
- <sup>17</sup> R. M. Laws, Nature, **169**, 4310, 972 (1952).
- <sup>18</sup> R. M. Laws, Sci. Report Falkland Is. Dependencies Survey, **2** (1953).
- <sup>19</sup> R. M. Laws, P. E. Purves, Norsk. hvalfangst-tidende, № 8 (1956).
- <sup>20</sup> R. M. Laws, Norsk. hvalfangst-tidende, № 9 (1959).
- <sup>21</sup> N. A. Mackintosh, J. F. G. Wheeler, Discovery Rep., **1**, 257 (1929).
- <sup>22</sup> I. A. McLaren, Bull. Fish. Res. Board Canada, № 118 (1958).
- <sup>23</sup> I. A. McLaren, J. Fish. Res. Board Canada, **15**, № 2 (1958).
- <sup>24</sup> J. Matsura, Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., **4**, № 2 (1935).
- <sup>25</sup> H. L. Matthewe, Discovery Reports, Cambridge, **17**, 93 (1938).
- <sup>26</sup> K. Mizue, H. Jimbo, Sci. Rep. Whales Res. Inst., № 3, 119 (1950).
- <sup>27</sup> M. Nishiwaki, T. Yagi, Sci. Rep. Whales Res. Inst., № 8, 133 (1953).
- <sup>28</sup> M. Nishiwaki, S. Ohsumi, T. Hibiy, Sci. Rep. Whales Res. Inst., № 13 (1958).
- <sup>29</sup> N. Peters, Zool. Anz., **127**, 193 (1939).
- <sup>30</sup> V. B. Scheffier, Science, **112**, 2907 (1950).
- <sup>31</sup> D. E. Sergeant, Norsk. hvalfangst-tidende, **6** (1959).

Л. Г. МАГАЗАНИК

## О ВЛИЯНИИ АДРЕНАЛИНА НА ХОЛИНЭРГИЧЕСКУЮ КОНТРАКТУРУ СКЕЛЕТНЫХ МЫШЦ ПТИЦ

(Представлено академиком В. Н. Черниговским 13 III 1961)

Начиная с 1895 г. <sup>(26)</sup> вопросу о действии адреналина на скелетные мышцы посвящены десятки работ, однако до сих пор не существует единого представления о характере этого действия. В особенности противоречивы данные о влиянии адреналина на тонические мышцы.

Орбели, Фидельгольц и Гинецинский <sup>(6,4)</sup> показали, что тономоторная реакция денервированного языка собаки повышается при введении адреналина или раздражении симпатикуса; этот эффект может быть снят иохимбином, т. е. симпатолитиком <sup>(2)</sup>. Дейл и Гэддам <sup>(13)</sup> обнаружили это действие на денервированной диафрагме крысы, Галицкая <sup>(1)</sup> — на денервированной икроножной мышце кошки.

Обратный эффект — угнетение тонической реакции мышцы под влиянием адреналина с не меньшей степенью убедительности был показан на тех же объектах. Так, Франк и др. <sup>(16)</sup> наблюдали угнетение адреналином тономоторного феномена на денервированном языке, Гассер и Дейл <sup>(17)</sup> и Данилов <sup>(5)</sup> — на денервированной мышце кошки. Рыболовлев <sup>(7)</sup> обнаружил способность адреналина снимать потенцирующее действие прозерина на ацетилхолиновое сокращение прямой мышцы живота лягушки.

Было показано также и двуфазное действие адреналина на чувствительность денервированной мышцы к ацетилхолину: сначала угнетение, а затем некоторое повышение чувствительности <sup>(13, 23)</sup>.

В настоящей работе мы попытались изучить действие адреналина на тоническую мышцу теплокровного с сохраненной иннервацией — икроножную мышцу птиц. Нам удалось обнаружить по этому вопросу только одно наблюдение Гассера и Дейла <sup>(17)</sup>, которые показали, что адреналин укорачивает длительность контрактуры птичьих мышц, вызванной никотином.

**Методика.** Опыты ставились на петухах Леггорн (1,5—2,2 кг) и голубях обоего пола (250—400 г), наркотизированных нембуталом (30—40 мг/кг внутримышечно). Сокращения *m. gastrocnemius* регистрировались изотонически. Периферический отрезок седалищного нерва раздражался прямоугольными импульсами с помощью платиновых или хлорированных серебряных электродов. Биопотенциалы мышцы отводились двумя серебряными хлорированными электродами и регистрировались посредством балансного усилителя переменного напряжения на шлейфном осциллографе. Вещества вводились в подкрыльцовую вену. В части опытов налаживалось введение веществ внутриартериально. Для этого отпрепаровывалась сосудистая сеть области коленного сустава. Перевязывались все мышечные ветви и дистальный конец *a. poplitea* кроме двух веток: к *m. gastrocnemius* и к *m. tibialis post.*, лежащей медиальнее, в которую вставлялся очень тонкий полиэтиленовый катетер. Центральнее катетера на артерию помещался зажим, снимавшийся только на момент введения. Таким образом, при быстром ретроградном введении вещества оно током крови сразу же заносилось непосредственно в веточку, питающую *m. gastrocnemius*. Эффективность мето-



дики была проверена с помощью инъекции раствора метиленовой сини. Растворы веществ готовились их темпоре на растворе Тироде. В части опытов применялось искусственное дыхание.

**Результаты.** При введении птицам декаметония, дитилина (сукцинилхолина), коркония (дихолинового эфира пробковой кислоты) и ацетилхоли-

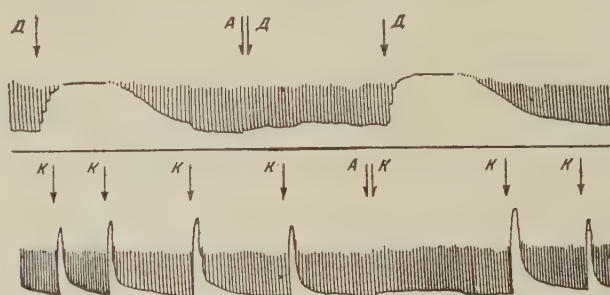


Рис. 1. Адреналин в дозе 0,1 мг/кг внутривенно (А) предупреждает контрактуру икроножной мышцы голубя, вызванную внутривенным введением 0,05 мг/кг дитилина (Д) и 0,1 мг/кг коркония (К). Седативный нерв раздражался одиночными импульсами 1 раз в 15 сек.

на возникает сильная тоническая реакция икроножной мышцы, сопровождающаяся блоком нервно-мышечной передачи. В случае ацетилхолина и коркония контрактура чрезвычайно кратковременна, так как эти вещества легко гидролизуются холинэстеразой. Декаметоний действует сравнительно долго, дитилин занимает промежуточное положение. Если выключить периодическое раздражение нерва и регистрировать только состояние тонуса мышцы, то при введении одних и тех же доз веществ возникающая контрактура оказывается более длительной, но менее высокой, чем при одновременной периодической непрямой стимуляции.

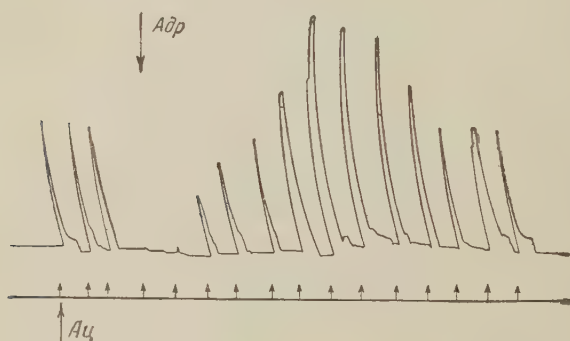


Рис. 2. Тонические сокращения мышцы петуха при внутриаертериальном введении ацетилхолина (Ац) 2 γ в объеме 0,25 мл (стрелки вниз) каждые 5 мин. После введения внутриаертериально 0,001 γ адреналина (Адр) реакция на ацетилхолин сначала подавляется, а затем становится выше исходной.

до, дитилин занимает промежуточное положение. Если выключить периодическое раздражение нерва и регистрировать только состояние тонуса мышцы, то при введении одних и тех же доз веществ возникающая контрактура оказывается более длительной, но менее высокой, чем при одновременной периодической непрямой стимуляции.

Адреналин, введенный внутривенно за 30—60 сек. до инъекции лептокураре в дозах 0,05—0,2 мг/кг, предупреждает развитие контрактурной реакции.

Удается подобрать такие

соотношения доз адреналина и лептокураре, при которых контрактурная реакция полностью подавляется. Однако этот эффект чрезвычайно кратковременный, уже через 3—5 мин. повторное введение лептокураре вызывает типичный эффект (рис. 1). Точно такое же профилактическое действие оказывает норадреналин. Адреналин, вводимый на высоте контрактуры, вызванной декаметонием, не оказывал никакого влияния на ее высоту и длительность. Таким образом мог быть получен только «профилактический» эффект адреналина.

При внутриаертериальном введении малых количеств ацетилхолина также возникает тоническая реакция. Адреналин, введенный внутриаертериально в дозе 1—2 γ, полностью предупреждает реакцию на ацетилхолин в течение 10—20 мин. При введении гораздо меньших доз адреналина или нор



адреналина (0,0005—0,001  $\gamma$ ) в части опытов (4 из 7) наблюдалась двухфазная реакция: непосредственно после введения адреналина (2—3 мин.) ответы на введение ацетилхолина отсутствовали, затем они постепенно восстанавливались и становились даже выше, чем до адреналина (рис. 2). При дальнейшем снижении дозы адреналина исчезали какие бы то ни было его эффекты. В трех опытах наблюдалось только угнетение реакции на ацетилхолин без последующей фазы усиления эффекта.

Поставленные опыты показали, что адреналин даже в очень малых дозах способен предупреждать тоническую реакцию мышцы птиц на деполяри-

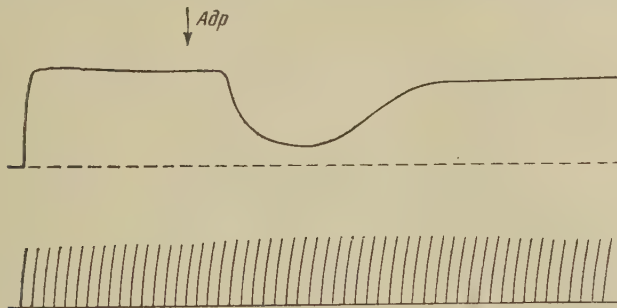


Рис. 3. Одновременная регистрация сокращений двух икроножных мышц петуха на разных конечностях. Вверху при непрерывной непрямой тетанизации импульсами с частотой 100 гц. Внизу — при кратковременных периодических тетанизациях частотой 100 гц, длящихся 0,1 сек., через каждые 15 сек. Адреналин (*Адp*) в дозе 0,2 мг/кг подавляет контрактурную реакцию, несколько повышая фазовую деятельность мышцы

зующие вещества (ацетилхолин, дитилин и др.). При этом он не оказывал угнетающего действия при периодическом раздражении мышцы одиночными стимулами (1 в 15—20 сек.), возбуждающими в основном быстрые фазовые волокна. Отсюда возникло предположение, что угнетающее влияние адреналина проявляется только по отношению к тоническим волокнам. Представлялось необходимым изучить действие адреналина при тонической реакции, вызываемой «физиологическим» ацетилхолином, т. е. при непрямом раздражении мышцы. Оказалось, что икроножная мышца птицы представляет собой чрезвычайно удобный объект для изучения чисто тонической реакции. Эта мышца способна поддерживать чрезвычайно длительное время (30—40 мин.) без признаков утомления высоту сокращения при непрерывной тетанизации седалищного нерва с частотой от 50 до 500 гц. Электромиограммы показали, что при этом уже на первых секундах раздражения потенциалы действия прогрессивно снижаются до полного их исчезновения и возникает «электрически немая» контрактура, т. е. фазовые волокна впадают в пессимум, вследствие этого исчезают осцилляции тока действия и высота сокращения поддерживается исключительно тоническими волокнами, возбуждение которых характеризуется неосциллирующей негативностью.

Адреналин, введенный внутривенно на высоте такой контрактуры, вызывает значительное ее снижение, продолжающееся при дозе 0,2 мг/кг 5—7 мин. Таким же действием обладает норадреналин, но совершенно неэффективны изопропиладреналин и педролон. При этом адреналин не снижал высоту сокращения икроножной мышцы на другой конечности, раздражаемой периодически кратковременными тетанусами; более того, в большинстве опытов наблюдалось слабо выраженное повышение ответов (рис. 3). Повышение тонуса после введения адреналина при такой форме опыта никогда не наблюдалось, хотя обычно сила раздражающего тока не была максимальной. Для контроля возможного сосудистого действия адреналина мы

накладывали зажим на бедренную артерию петуха на 2—3 мин., однако это не приводило к снижению высоты контрактуры при длительной тетанизации седалищного нерва.

Способность холиномиметиков и лептокураре вызывать контрактуру птичьих мышц согласуется с литературными данными (<sup>12,9</sup>). Впервые эта особенность мышц птиц была отмечена еще в 1905 г. Ленглеем (<sup>22</sup>), который вызывал контрактуру никотином.

Это свойство мышц птиц может быть легко понято с позиций учения об особенностях холинорецептивной субстанции тонических мышц, развивавшегося Гинецинским с сотр. (1937—1949 гг.). Большая протяженность холинорецептивной субстанции в некоторых мышцах амфибий, птиц, в эмбриональных и денервированных мышцах млекопитающих в сочетании с меньшей специфичностью, установленные ранее Гинецинским (<sup>3</sup>), в настоящее время подтверждены с помощью современных микроэлектродных методов (<sup>8,18,24,25,15</sup>).

Наши данные о способности адреналина угнетать тоническую реакцию мышц птиц, а в определенных условиях оказывать двуфазное действие (первой фазой также является угнетение) можно сопоставить с данными о способности адреналина повышать потенциал покоя мышц (<sup>10</sup>), изменять в мышце обмен ионов калия (<sup>20</sup>). Однако эти представления сами по себе нуждаются еще в тщательной экспериментальной проверке, так как существуют противоречащие данные о том, что адреналин не изменяет потенциал покоя (<sup>21</sup>), а скорее действует на пресинаптическое звено нервно-мышечной передачи (<sup>19</sup>).

Интересно, что двоякое действие адреналина наблюдается также и на медленных мышцах ракообразных, причем в малых дозах он оказывает тонотропное, а в больших — тормозное действие; быстрые же мышцы адреналин, как правило, стимулирует (<sup>27,28</sup>).

В настоящее время трудно точно локализовать действие адреналина, однако существующие факты дают основание полагать, что двоякое действие адреналина на мышечную клетку, скорее, связано с его способностью изменять проницаемость клеточных мембран, чем его влиянием на различные аспекты энергетического обмена клетки (<sup>11,14</sup>).

Институт эволюционной физиологии им. И. М. Сеченова  
Академии наук СССР

Поступило  
6 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. А. Галицкая, в кн.: Материалы по эволюционной физиологии, 1956, стр. 91.  
<sup>2</sup> Г. В. Гершуни, Л. А. Орбели, Физиол. журн. СССР, 15, 467 (1932). <sup>3</sup> А. Г. Гинецинский, Физиол. журн. СССР, 34, 413 (1947). <sup>4</sup> А. Г. Гинецинский, Л. А. Орбели, Русск. физиол. журн., 10, 55 (1927). <sup>5</sup> А. Ф. Данилов, Диссертация, Л., 1956. <sup>6</sup> Л. А. Орбели, Л. Г. Фидельгольц, Русск. физиол. журн., 10, 33 (1927). <sup>7</sup> Р. С. Рыболовлев, Фармакол. и токсикол., 23 (5), 472 (1960). <sup>8</sup> Axelsson, S. Thesleff, J. Physiol., 149, 178 (1959). <sup>9</sup> D. Bovet, F. Bovet-Nitti, S. Guarino, V. G. Longo, Rend. Ist. super. sanità, 12, 81 (1949). <sup>10</sup> G. L. Brown, M. Goffart, Vianna Dias, J. Physiol., 111, 184 (1950). <sup>11</sup> J. H. Burn, Physiol. Rev., 25, 377 (1945). <sup>12</sup> G. Buttle, E. Zaimis, J. Pharm. Pharmacol., 1, 991 (1949). <sup>13</sup> H. H. Dale, J. H. Gaddum, J. Physiol., 70, 108 (1930). <sup>14</sup> S. Ellis, Pharmacol. Rev., 11, 469 (1959). <sup>15</sup> D. Elmquist, S. Thesleff, Acta pharmacol. et toxicol., 17, 89 (1960). <sup>16</sup> E. Frank, Nothmann, H. Hirsch-Kauffman, Pflüger's Arch., 197, 270 (1922). <sup>17</sup> H. S. Gasser, H. H. Dale, J. Pharmacol. and Exp. Therap., 28, 287 (1926). <sup>18</sup> B. L. Ginsborg, J. Physiol., 154, 581 (1960). <sup>19</sup> M. Goffart, J. Physiol. (Paris), 52, 109 (1960). <sup>20</sup> M. Goffart, W. Perry, J. Physiol., 112, 95 (1951). <sup>21</sup> K. Krnjevic, R. Miledi, J. Physiol., 141, 291 (1958). <sup>22</sup> J. N. Langley, J. Physiol., 33, 374 (1905). <sup>23</sup> J. V. Lucio, Am J. Physiol., 125, 196 (1939). <sup>24</sup> R. Miledi, J. Physiol., 151, 1 (1960). <sup>25</sup> R. Miledi, J. Physiol., 151, 24 (1960). <sup>26</sup> Oliver, Schaefer, J. Physiol., 18, 230 (1895). <sup>27</sup> А. К. Воскресенская, М. Я. Кунцова, В. Л. Свидерский, Физиол. журн. СССР, 45, 830 (1959). <sup>28</sup> М. Я. Кунцова, Физиол. журн. СССР, 46, 1090 (1960).

Ю. Б. БАЕВСКИЙ

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭМБРИОНАЛЬНОЙ ДИАПАУЗЫ У НОРКИ (*MUSTELA VISON* SHREB.)

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 11 III 1961)

Последовательные наблюдения над зародышами млекопитающих во время эмбриональной диапаузы весьма немногочисленны (<sup>1-8</sup>). В исследованиях преобладают экспериментальные работы (<sup>9-19, 21-23</sup>) над задержанной имплантацией, которая лишь сопровождается диапаузой зародыша. В этих экспериментах авторы исходили из предположения о зависимости имплантации исключительно от организма матери. Существует диаметрально противоположная точка зрения (<sup>24</sup>), которой вряд ли можно отдать предпочтение.

Однако кажется вероятным, что диапауза в развитии зародыша — результат не только состояния материнского организма. Как известно, задержка процессов прикрепления у видов, не обладающих эмбриональной диапаузой, приводит к гибели и резорбции зародышей. Возможно, что отношения зародыша и слизистой матки носят характер формативного аппарата (<sup>25</sup>) в такой же степени и в случаях задержанной имплантации. Во всяком случае, как бы ни была мала степень активности зародыша и проявления его особенностей, связанных с эмбриональной диапаузой, они представляют биологический интерес, так как исследование их позволяет подойти к выяснению ее природы.

Ранняя эмбриология норки (*Mustela vison* Shreb.) изучена весьма недостаточно. Известны лишь отдельные факты (<sup>20, 26</sup>), дающие представление о макроморфологии blastocисты этого вида.

Наблюдения в настоящем исследовании проведены над тремя последовательными стадиями периода эмбриональной диапаузы. Наиболее ранними были blastocисты в возрасте 11 суток (рис. 1), считая со времени спаривания. Они имеют (здесь несколько измененную фиксацией) сферическую форму и покрыты снаружи *zona pellucida* (*z. p.*), толщиной в 7—8  $\mu$ . Большую часть их объема занимает внутренняя клеточная масса, состоящая из 280 клеток (рис. 1, *в.к.м.*), меньшую — полость blastocисты. Внутренняя клеточная масса служит источником материала для формирующегося позднее зародышевого узелка и, вероятно, трофобласта, который на этой стадии составляет  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  всей площади сферы blastocисты.

На срезе зародыша (рис. 2) видны вакуолизированные клетки с хорошо выраженными границами. По форме они еще мало отличаются от blastомеров. Клеточные ядра в среднем достигают размера в 6,7  $\mu$  (50 измерений), в ядрах располагаются сравнительно небольшие ядрышки. Обращает на себя внимание гигантская клетка (22,2  $\times$  28,2  $\mu$ , рис. 2, *г. к.*) с относительно маленьким ядром (6,7  $\mu$ ), которая вклинилась между внутренней клеточной массой

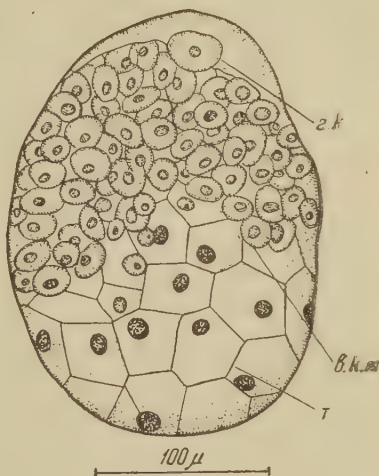


Рис. 1. Blastocиста 11 суток. Ок. 10, об. 20  $\times$  *г. к.* — гигантская клетка, *в. к. м.* — внутренняя клеточная масса, *т* — трофобласт



и *z. pellucida*. Можно предполагать, что размеры этой клетки являются результатом трофической дистомии — случай, представляющий на этой стадии определенный интерес. Серия срезов бластоцисты не обнаруживает ни одной фигуры митоза, и это находится в согласии с более ранними наблюдениями

(<sup>26</sup>), хотя полное отсутствие митозов во время диапаузы нельзя еще считать доказанным.

Значительные изменения в строении бластоцисты можно наблюдать ко времени наступления следующей стадии, полученной на 14 и 15 сутки. По размерам бластоцисты стали теперь значительно больше (от 237 до 364  $\mu$ ; 14 измерений (рис. 3)). Толщина покрывающей их *z. pellucida* несколько уменьшилась (5  $\mu$ ). Клетки сформировавшегося уже зародышевого узелка



Рис. 2. Срез через бластоцисту 11 суток. Ок. 10, об. 90 $\times$ . *z. p.* — *zona pellucida*; остальные обозначения те же, что на рис. 1

(82  $\mu$ ) (рис. 3, *з. у*) занимают крайне незначительную часть площади внутренней поверхности бластоцисты и столь же ничтожную долю объема ее увеличившейся полости.

Сопоставление числа клеток во внутренней клеточной массе и образованном из нее зародышевом узелке, каким он наблюдается на 14 сутки, вызывает вопрос о судьбе тех клеток, которые составляют разность в числе их для сравниваемых структур. Тот факт, что число клеток в трофобласте при вероятном отсутствии митозов возрастает до 200, может навести на предположение о том, что известная часть клеток внутренней клеточной массы играет роль источника материала для трофобласта.

Однако даже если наблюдение над отсутствием митозов верно только в значении неполного их подавления, то факт описанной на этом фоне формообразовательной активности (образование зародышевого узелка и большей части трофобласта) естественно вызывает вопрос: можно ли объяснить наблюдаемую картину избирательным характером эффекта торможения в отношении митотической и формообразовательной активности. Приводимые наблюдения в известной мере подтверждают такое предположение. В согласии с ними находится и другое наблюдение. Число клеток в зародышевом узелке (рис. 3) на стадии 15 суток составляет 20—40. Соответственно их числу можно различать два типа зародышевых узелков — плоский (в 1—2 слоя клеток) и высокий (в 2—3 слоя). Эти различия в числе клеток, составляющих зародышевые узелки, можно рассматривать как признак формообразовательной активности, хотя в полученных сериях срезов 8 бластоцист этой стадии никаких признаков митотических фигур не обнаруживалось. На срезе через зародышевый узелок (рис. 4, *з. у*) бластоцисты можно видеть клетки, вакуолизированные в той же степени, что и на предыдущей стадии. Средний размер ядер (7,86  $\mu$ ) заметно увеличился в сравнении с размером ядер зародыша предыдущей стадии (6,7  $\mu$ ), причем различие в степени вариаций размеров ядер для 11 и 14—15 суток статистически достоверно — картина, сходная с тем, что наблюдалось и у соболя (<sup>7</sup>). Заметно увеличались (во многих случаях вдвое) размеры ядрышек (2—3  $\mu$ ).



На той же стадии (14 суток) были получены зародыши от другого животного. Никаких существенных различий ни в зародышевом узелке, ни в трофобласте большинства этих бластоцист, в сравнении с зародышами предыдущей серии, отметить не удалось. Однако среди бластоцист рассматривае-

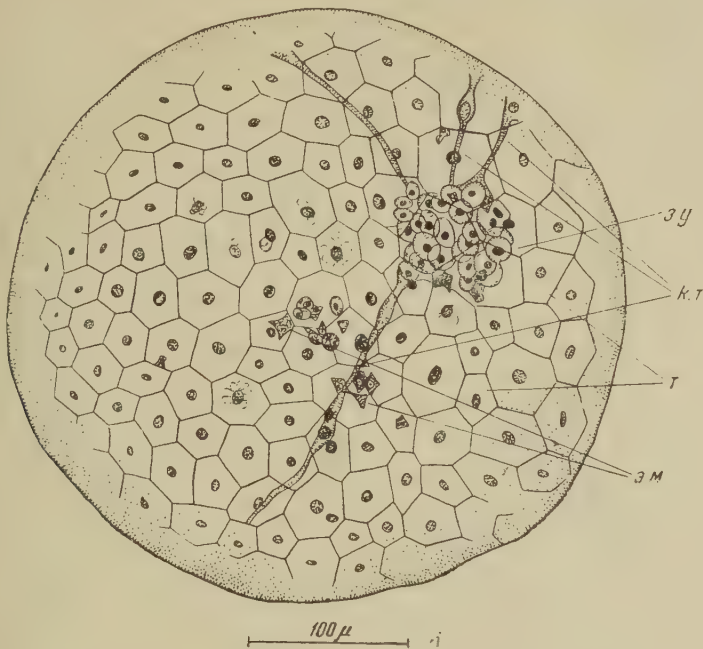


Рис. 3. Бластоциста 14 суток. Ок. 10, об. 20× з. у — зародышевый узелок, к. т — клеточные тяжи, э. м — эктодермальная мезенхима.

мого возраста была замечена одна с заметно большим по размерам зародышевым узелком. В то же время диаметр ее (266,6 μ) был меньше диаметра зародышей, полученных от того же животного (308,0 μ). Это наблюдение говорит о том, что у норки, так же как у зародыша крысы (8) времени «лактационной диапаузы», отсутствует прямая зависимость между степенью дифферен-



Рис. 4. Срез через зародышевый узелок бластоцисты 15 суток. Ок. 10, об. 90 ×

цировки зародышевого узелка и размерами бластоцисты. Так как бластоциста с увеличенным зародышевым узелком получена от животного, спаривавшегося дважды (6 и 13 III), то можно, учитывая доказанную суперфетацию у норки (23), с достаточным основанием считать эту бластоцисту на неделю старше остальных зародышей из матки этого же животного. Клетки, составляющие ее зародышевый узелок, располагаются многоядно (не менее чем в 4—5 слоев), так что узелок выглядит очень высоким. Их число не поддает-

ся точному подсчету. Однако не вызывает сомнения, что оно заметно больше числа клеток в зародышевом узелке предыдущей стадии. На трофобласте и зародышевом узелке этой бластоцисты видны мелкие отросчатые клетки эктодермальной мезенхимы (рис. 3, э.м.). Они значительно мельче клеток, составляющих зародышевый узелок.

Эта третья (в настоящем сообщении) стадия развития бластодермического пузырька открывает поразительную особенность в его строении. Тонкие цитоплазматические тяжи свободно проходят через полость этой бластоцисты и соединяют, не разветвляясь, клетки трофобласта с зародышевым узелком, как бы подвешивая его в сферической полости бластоцисты. При увеличении в 200 и 400 раз отчетливо устанавливается их клеточная природа. Число тяжей невелико и длина варьирует. Некоторые из них представлены одной клеткой, длинные — двумя и, возможно, большим числом; в коротких — ядра располагаются в расширенном трофобластическом конце, давая возможность представить источник их происхождения; в двухклеточных — ядра сближены и располагаются в месте булавовидно расширенного синапса. Насколько известно, в литературе нет описания подобного рода феномена. О значении его можно делать лишь некоторые предположения, и в этой связи заслуживает внимания тот факт, что образование тяжей падает на время, близкое ко времени формирования энтодермы.

Наблюдения над бластоцистами норки на различных сроках доимплантационной беременности показывают значительные изменения, которые они претерпевают за этот период. Это не позволяет согласиться с утверждением<sup>(26)</sup>, согласно которому бластоцисты находятся в состоянии покоя («rest»), начиная с 11 суток, когда число составляющих их клеток достигает 300. По-видимому, для эмбриональной диапаузы может быть отмечено нарастание эффекта торможения ко времени ее «средины», затем исчезновение этого эффекта к моменту ее завершения. Тем не менее следует сказать, что и ко времени «средины» диапаузы продолжается изменение величины ядер и ядрышек, как это видно при сравнении зародышей 11 и 14—15 суток. Это вызывает представление о процессе замедленной подготовки митоза. Характер изменения бластоцист во время эмбриональной диапаузы позволяет предполагать различия в степени депрессии, испытываемой митотической активностью клеток и формообразовательными процессами в зародыше. При этом, как показывает материал, формообразовательные процессы, по-видимому, оказываются менее подверженными эффекту торможения. Таким образом, исследование зародышей норки во время диапаузы подтверждает наблюдения, проведенные на соболе<sup>(27)</sup>. Вместе с тем оно обнаруживает новые особенности так называемого латентного периода беременности.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
3 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. Keibel, Arch. f. Anat. u. Physiol. Anat. Abteil., 1902, S. 292. <sup>2</sup> T. Sakurai, Normentaf. z. Entwicklungsgesch. der Wirbeltiere, V, Keibel, H. 6, 1906. <sup>3</sup> J. T. Paterson, J. Morphol., 24, 559 (1913). <sup>4</sup> E. Fischer, Anat. Anz. (Verh. Anat. Ges.), (40) 72, 22 (1931). <sup>5</sup> G. W. D. Hamlett, Anat. Rec., 53, № 3, 283 (1932). <sup>6</sup> E. Venzmann, N. R. Saphir, G. Pincus, Anat. Rec., 54, 325 (1932). <sup>7</sup> Ю. Б. Баевский, ДАН, 105, 866 (1955). <sup>8</sup> Ю. Б. Баевский, Арх. анат., гистол. и эмбриол. (1961). <sup>9</sup> R. Courrier, M. Marois, Ann. endocrinol., 15, № 15, 738 (1954). <sup>10</sup> W. B. Kirkham, J. Exp. Zool., 27, 49 (1918). <sup>11</sup> L. Mirskaia, F. A. E. Crew, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 51, 1 (1930). <sup>12</sup> A. M. Hain, J. Exp. Zool., 11, 279 (1934). <sup>13</sup> A. M. Hain, Quart. J. Exp. Physiol., 25, 303 (1935). <sup>14</sup> R. E. Kirsh, Am. J. Physiol., 122, 86 (1938). <sup>15</sup> J. L. King, Am. J. Physiol., 122, 455 (1938). <sup>16</sup> R. H. Krehbiel, Anat. Rec., 81, 43 (1941). <sup>17</sup> C. K. Weihert, Anat. Rec., 77, 31 (1940). <sup>18</sup> C. K. Weihert, Anat. Rec., 83, 1 (1941). <sup>19</sup> C. K. Weihert, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 53, 203 (1942). <sup>20</sup> A. Hansson, Acta Zool., Arg. 28, H. 1, 1 (1947). <sup>21</sup> A. C. Enders, J. Endocrinol., 14, 121 (1956). <sup>22</sup> A. C. Enders, J. Endocrinol., 19, 251 (1959). <sup>23</sup> R. M. Shackelford, Am. Naturalist, 84, № 830, 311 (1952). <sup>24</sup> F. W. Brambell, Am. J. Obstet. and Gynec., 33, № 6, 942 (1937). <sup>25</sup> Е. В. Зыбина, Арх. анат., гистол. и эмбриол., 35, № 4, 63 (1958). <sup>26</sup> R. K. Enders, Am. Proc. Philos. Soc., 96, № 6, 691 (1952). <sup>27</sup> Ю. Б. Баевский, Тр. Инст. морф. животн., в. 30, 246 (1960).

Г. М. ИГНАТЬЕВА

**ИНДУЦИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ХОРДОМЕЗОДЕРМАЛЬНОГО ЗАЧАТКА  
ДО НАЧАЛА ИНВАГИНАЦИИ И РЕГУЛЯЦИЯ ЕГО ДЕФЕКТОВ  
У ЗАРОДЫШЕЙ ОСЕТРА**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 14 II 1961)

В предыдущей работе <sup>(1)</sup> были выявлены региональные различия в индуцирующем действии хордомезодермального зачатка у зародышей осетра, сходные в общих чертах с таковыми у амфибий <sup>(2)</sup> и костистых рыб <sup>(3)</sup>. При этом индуцирующие свойства презумптивной хордомезодермы изучались с помощью пересадок небольшого участка спинной губы бластопора, взятого у края инвагинации на пяти последовательных стадиях гастрюляции, к зародышам на стадии ранней гастрюлы (стадия 14 \*). Следовательно, возраст индуктора в 5 сериях опытов (соответствующих стадиям развития доноров) был различным. Представляло интерес выяснить, будут ли наблюдаться такие же региональные различия при пересадке одновозрастного неинвагинированного материала головной энтодермы и разных отделов хордомезодермы.

С этой целью в 1960 г. на Рогожкинском осетровом рыбоводном заводе были поставлены соответствующие опыты на икре азово-черноморского осетра (*Acipenser güldenstadti colchicus* v. Marti). Донорами служили зародыши на 13-й стадии развития (стадия начала гастрюляции, когда появляется пигментная полоска, намечающая будущий край инвагинации). Трансплантаты пересаживали на брюшную сторону зародышам-реципиентам 13-й и 14-й стадий развития. В I серии опытов трансплантировали центральный участок спинной губы бластопора, прилежащий к пигментной полоске. Он содержал материал головной энтодермы и прехордальной пластинки и был равен в высоту  $\frac{1}{2}$  расстояния от пигментной полоски до границы хордомезодермального зачатка с эктодермой презумптивной нервной пластинки. Во II серии пересаживали второй участок спинной губы бластопора, прилегающий к первому и равный ему по размерам. Он включал в себя материал хорды и сомитов. В дополнение к I серии были поставлены опыты пересадки трансплантатов вдвое меньшего размера, содержащих или головную энтодерму (серия I а), или материал прехордальной пластинки (серия I б).

I серия опытов является повторением I серии опытов 1959 г. <sup>(1)</sup>, показавшей, что при пересадке материала головной энтодермы и прехордальной пластинки, взятого от зародышей на 13-й стадии, трансплантаты индуцируют в эктодерме ранней гастрюлы образование нервных трубок типа спинного мозга. Однако число операций было невелико (10 операций, 6 случаев индукции), и не исключалась возможность индукции передних отделов головного мозга при расширении объема опытов. Это и обусловило постановку I серии опытов в настоящей работе.

Оперированные зародыши, реципиенты и доноры жили 2—3 суток, достигая за этот срок 27—32-й стадии развития. Зародыши-реципиенты с внешними признаками дифференцировки в области трансплантата были изучены гистологически (технику операций, условия культивирования зародышей и обработки материала см. <sup>(1)</sup>). Результаты опытов представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, опыты не выявили различий в региональном характере индуцированных структур в I и II сериях. Ни в одном из

\* Номера стадий даются по таблицам нормального развития осетра <sup>(4)</sup>.



Т а б л и ц а 1

Результаты пересадки участков спинной губы бластопора на  
стадии начала гаструляции

| Серия<br>опытов | Всего<br>изуч. | Число зародышей                           |   |                       |  |   |
|-----------------|----------------|---|---|-----------------------|--|---|
|                 |                | с индукц.<br>передне-<br>головн.<br>мозга | с индукц. нервных<br>трубок               |                       | с индукц.<br>и диффер.<br>втор.<br>хорды | с индукц.<br>и диффер.<br>втор.<br>пронефр. |
|                 |                |   | с зачатк.<br>лабир. у<br>передн.<br>конца | без зачатк.<br>лабир. |  |   |
| I               | 17             | —   | —   | 10                    | 1  | 9   |
| Ia              | 16             | —   | —   | 6                     | 1  | 5   |
| Iб              | 6              | —   | 1   | 5                     | 1  | 4   |
| II              | 13             | —   | 2   | 10                    | 3  | 11  |

вариантов опытов не сформировались структуры переднеголовных отделов мозга. В обеих сериях индуцированный мозг представлял собой короткие нервные трубки, расположенные на брюшной стороне или на боку реципиента и сближающиеся с его осевыми органами в хвостовом отделе.

В большинстве случаев дно у таких нервных трубок толще, чем боковые стенки и крыша (рис. 1 Д, Е), просвет очень мал, иногда его на некотором протяжении нет совсем. У отдельных зародышей индуцированные нервные трубки имеют стенки равной или почти равной величины. По строению индуцированные нервные трубки отличаются от спинного мозга зародыша-реципиента (рис. 1 Б), что обусловлено формативным влиянием окружающих тканей, значение которых в определении структуры спинного мозга четко показано на амфибиях (см. (2), схема на стр. 253). Обычно под индуцированными нервными трубками или сбоку от них находится мезодерма; иногда передний конец нервной трубки окружен мезенхимой. Почти у всех зародышей имеются вторичные пронефрические каналцы, которые начинаются впереди или на уровне переднего конца индуцированной нейральной структуры. Такая локализация пронефросов позволяет отнести индуцированный мозг к туловищному отделу центральной нервной системы. Вместе с тем образование вторичной хорды во всех вариантах опытов наблюдалось очень редко, даже во II серии опытов, где пересаживали материал хорды. При этом ни у одного зародыша с вторичной хордой ее передний конец не достигал переднего конца индуцированной нервной трубки.

В 3 случаях (серии I б и II) у переднего конца нервной трубки возникли слуховые пузырьки (рис. 1 В, Г) такого же или меньшего размера, чем лабиринты реципиента (рис. 1 А). По этому признаку передний отдел индуцированной нервной трубки, даже если он по форме не отличается от других ее участков и рядом с ним (рис. 1 Е) или со слуховыми пузырьками (рис. 1 В) имеются пронефросы, следует рассматривать как атипичный продолговатый мозг, поскольку известно, что у осетровых рыб продолговатый мозг является единственным индуктором лабиринтов (5, 6).

Отсутствие различий в строении индуцированных структур в разных сериях опытов свидетельствует об отсутствии региональных различий в индуцирующем действии разных отделов хордомезодермального зачатка на стадии начала гаструляции у зародышей осетра.

Результаты опытов подтверждают сделанный ранее (1) вывод, что у зародышей осетра материал головной энтодермы и прехордальной пластинки до начала инвагинации еще не обладает свойствами переднеголовного индуктора. Совпадение результатов I серии опытов в этой и предыдущей (1) работах полное не только по характеру индуцированных структур, но и по частоте их возникновения (59 и 60% соответственно). Суммируя все опыты по пересадке материала головной энтодермы и прехордальной пластинки с 13-й стадии развития зародышей осетра (49 операций), можно видеть, что ни в одном из 28 случаев индукции не образовались переднеголовые структуры.

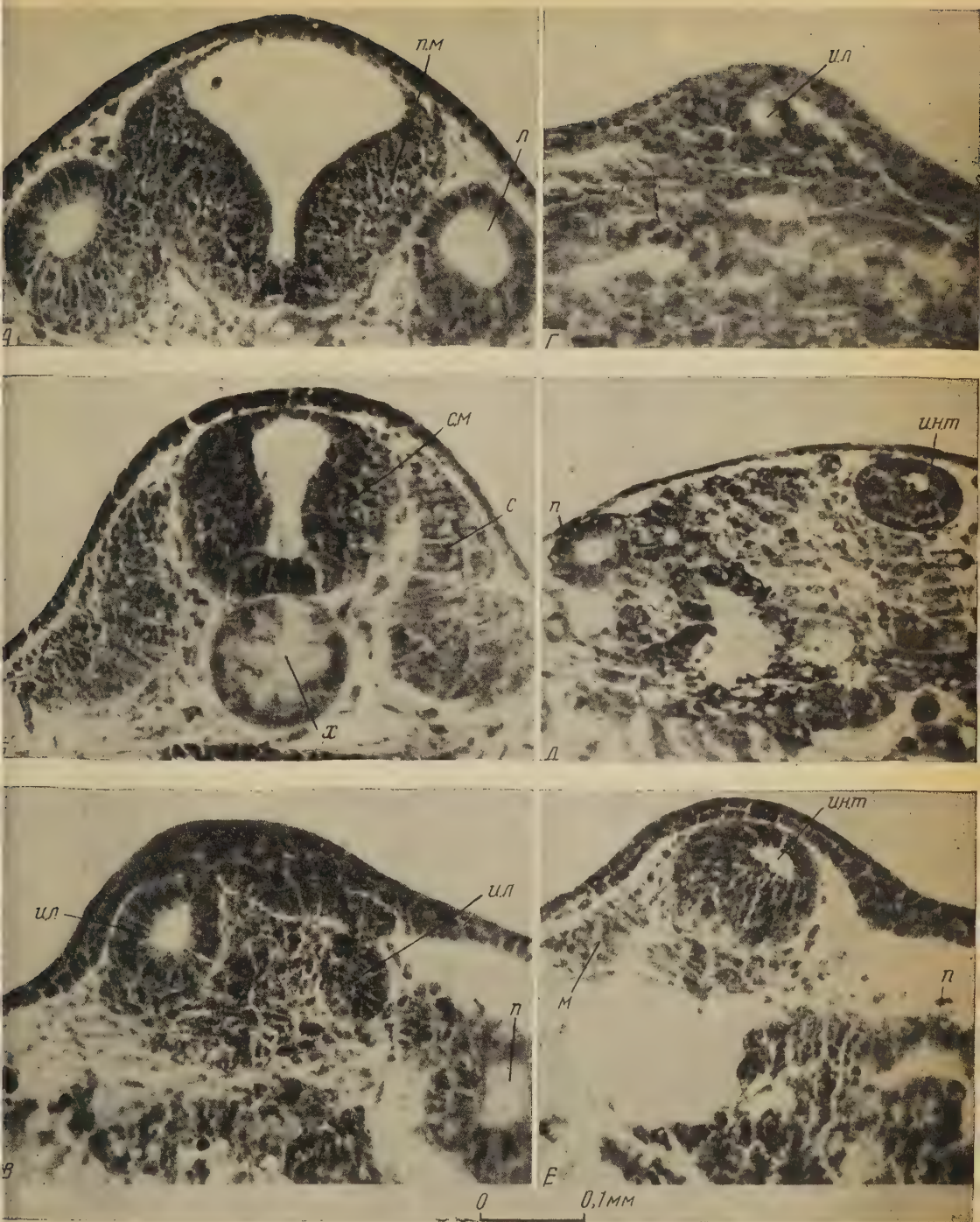


Рис. 1. Результаты пересадок в разных сериях опытов: А — продолговатый и Б — спинной мозг зародыша-реципиента № 261; В, Г — индуцированные слуховые пузырьки: Г — у зародыша № 290<sup>2</sup> (серия Iб), В — у зародыша № 290<sup>3</sup> (серия II); Д, Е — передние отделы индуцированных нервных трубок: Д — у зародыша № 281<sup>1</sup> (серия I), Е — у зародыша № 290<sup>3</sup> (серия II). и. л. — индуцированный слуховой пузырек, и. н. т. — индуцированная нервная трубка, л — слуховой пузырек, м — мезодерма, п — proneфросы, п. м. — продолговатый мозг, с — сомиты, с. м. — спинной мозг, х — хорда





Сравнение вторичных образований в опытах с пересадкой материала хорды на 13-й стадии (II серия настоящей работы) и на последующих стадиях гастрюляции <sup>(1)</sup> приводит к заключению, что свойства этого материала в процессе гастрюляции также изменяются. Хорда во II серии этой работы возникла только у 25% зародышей с индуцированными нейральными структурами, тогда как при пересадке материала хорды с 15-й стадии образования хорды наблюдалось у 73%, а с 16-й стадии — у 100% таких зародышей.

Изложенные выше опыты выявляют некоторые особенности процесса становления региональных различий в индуцирующем действии хордомезодермального зачатка у осетровых рыб по сравнению с амфибиями. У амфибий <sup>(7)</sup> материал головной энтодермы и прехордальной пластинки до начала инвагинации уже обладает способностью к индукции переднеголовных структур, хотя действует преимущественно как заднеголовной и туловищный индуктор, обязательно дифференцируясь при этом в хорду и сомиты. Лишь после инвагинации прехордальная пластинка становится исключительно переднеголовным индуктором и тогда дифференцируется соответственно своему проспективному значению. У осетровых рыб неинвагинировавший материал головной энтодермы и прехордальной пластинки обладает свойствами только заднеголовного и туловищного индуктора, но при этом очень редко дифференцируется в хорду. Можно думать, что у зародышей осетровых рыб накопление нейрогенных и мезодермных веществ, ответственных за дифференцировку тех или иных структур <sup>(8)</sup>, либо начинается позже, либо идет медленнее, чем у амфибий, но быстрее, чем у костистых рыб, у которых перед началом гастрюляции любой участок бластодермы способен развиться в целого зародыша <sup>(9)</sup>. Поэтому на стадии начала гастрюляции у зародышей осетра действие нейрогенных и мезодермных веществ уже проявляется, но еще не обеспечивает достаточно полной, регионально различной дифференцировки трансплантата и индуцируемых им нейральных структур.

С результатами опытов хорошо согласуются наблюдения над зародышами-донорами, у которых на 13-й стадии был удален центральный участок спинной губы бластопора, включающий материал головной энтодермы и хордомезодермы до границы его с эктодермой презумптивной нервной пластинки. У таких зародышей произошло заживление дефекта и осуществился (хотя и с некоторыми затруднениями и нарушениями) процесс гастрюляции. В результате регуляции дефекта развились не только уродливые зародыши (Spina bifida, зародыши с признаками латеральности строения, с микро- и анофтальмией и др.), но и почти или совсем нормальные зародыши с симметричным и полным мозгом, которых ранее в аналогичных опытах <sup>(5,10)</sup> получить не удавалось. Возможность такой полной регуляции на стадии до начала инвагинации связана с отсутствием региональных различий в индуцирующих свойствах хордомезодермального зачатка на этой стадии развития и с их постепенным нарастанием в ходе гастрюляции. Благодаря этому ткань, замещающая дефект в области хордомезодермального зачатка, может в дальнейшем приобрести свойства, необходимые для формирования осевых органов у зародышей осетровых рыб.

Институт морфологии животных  
им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
10 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. М. Игнатьева, ДАН, 134, № 1 (1960). <sup>2</sup> J. Holtfreter, V. Hamburger, в кн. Analysis of Development, Philadelphia — London, 1955. <sup>3</sup> J. M. Oppenheimer, Quart. Rev. Biol., 22, № 2 (1947). <sup>4</sup> Т. А. Детлаф, А. С. Гинзбург, Развитие зародышей осетровых рыб, М., 1955. <sup>5</sup> Т. А. Детлаф, А. С. Гинзбург, ДАН, 44, № 5 (1944). <sup>6</sup> Е. В. Чулицкая, ДАН 138, № 2 (1961). <sup>7</sup> E. Hoessels, Evolution de la plaque préchordale d'Ambystoma mexicanum... Ed. Stegen, Maastricht., 1957. <sup>8</sup> S. Toivonen, L. Saxen, Ann. Ac. Sci. Fenn., Sér. A, IV, Biol., № 30 (1955). <sup>9</sup> W. Luther, Roux'Arch. Entw.-Mech., 135 (1936). <sup>10</sup> Т. А. Детлаф, А. С. Гинзбург, Зародышевое развитие осетровых рыб, М., 1954.

Е. В. ЧУЛИЦКАЯ

**КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ЛАТЕНТНОЙ ДИФФЕРЕНЦИРОВКОЙ  
МАТЕРИАЛА СЛУХОВОГО ПУЗЫРЬКА И КЛЕТОЧНЫМИ  
ПОКОЛЕНИЯМИ НА ОДИНАКОВЫХ СТАДИЯХ  
РАЗВИТИЯ У ЗАРОДЫШЕЙ ОСЕТРОВЫХ РЫБ  
(БЕЛУГИ, ОСЕТРА И СЕВРЮГИ)**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 14 II 1961)

На некоторых представителях амфибий было показано, что различиям в степени дифференцировки отдельных зачатков (<sup>1-6</sup>) на одинаковых стадиях развития соответствуют реальные различия в возрасте составляющих их клеток, определяемом поколением клеток (<sup>7</sup>). В то же время у зародышей осетра и севрюги, у которых отсутствуют различия в клеточных поколениях на одинаковых стадиях развития (<sup>8</sup>), не обнаруживаются и различия в уровне латентной дифференцировки материала слухового пузыря (<sup>9</sup>).

Для дальнейшего подтверждения корреляции между клеточными поколениями и латентной дифференцировкой важно было привлечь для сравнения вид, относящийся к семейству осетровых, у которого бы эти соотношения были бы иными, чем у осетра и севрюги.

По предварительным данным, можно было ожидать, что таким объектом являются зародыши белуги (<sup>10</sup>).

В настоящей работе были изучены у этого вида клеточные поколения к началу гастрюляции, с одной стороны, и латентная дифференцировка материала слухового пузыря — с другой. Исследования проводились теми же методами, как и ранее (<sup>8, 9</sup>). На зародышах 7 партий икры белуги была прослежена продолжительность периода от осеменения до начала гастрюляции, которая была выражена, по предложению Т. А. Детлаф, в безразмерных единицах — числе митотических циклов первых делений дробления ( $\tau_1/\tau_0$ ) (<sup>11</sup>) при температуре, соответствующей средней температуре развития от оплодотворения до начала гастрюляции; кроме того, было подсчитано число ядер в центральных сагиттальных срезах в момент самого начала гастрюляции (<sup>7, 8</sup>).

Для характеристики латентной дифференцировки слухового пузыря с последовательных стадий развития, начиная с ранней нейрулы (стадия 19) (<sup>10</sup>) и кончая стадией образования слуховой плакоды (стадия 24), брали материал слухового пузыря и эксплантировали его в солевом растворе Гольтфретера в модификации Дьюкар. На разрезах изучено 277 эксплантатов, окрашенных азаном по методу Гейденгайна.

Работа проводилась на Рогожкинском осетровом рыбозаводе весной 1958—1960 гг.

Были получены данные по продолжительности первых делений дробления ( $\tau_0$ ) у белуги при разных температурах. Как у осетра и севрюги (<sup>8</sup>), время между появлением 1-й и 2-й, 2-й и 3-й борозд дробления у белуги при одной и той же температуре одинаково и равно  $1/3$  периода от осеменения до начала гастрюляции. Индивидуальные различия в ритме дробления яиц в одной и той же партии икры незначительны и не превышают 1—3 мин.

Относительная продолжительность периода от осеменения до начала гастрюляции ( $\tau_1/\tau_0$ ) у белуги составила 22,0—22,3 митотических цикла (табл. 1), тогда как у осетра и севрюги она равна 19,4—20,3 (<sup>8</sup>).

Подсчет числа ядер в центральных сагиттальных срезах к началу гастрюляции (с поправкой на относительную толщину среза (<sup>7</sup>)) был проведен у 17 зародышей белуги (у каждого зародыша ядра просчитывали на 2 срезах). Сопоставление этих данных у белуги, осетра и севрюги показывает, что у белуги относительное число ядер больше, чем у осетра и севрюги (табл. 2). Таким образом, гастрюляция у белуги начинается на несколько более поздней стадии дробления, чем у двух других изученных видов (<sup>8</sup>). Соотношение клеточных поколений у осетра и севрюги в зоне средних оптимальных температур продолжает оставаться сходным и на стадии начала нейруляции. В зоне температур 16—19° у осетра  $\tau_{II}/\tau_0$  колеблется в пределах 40,7—37,0 и у севрюги 40,2—37,9 (<sup>11, 12</sup>) \*. По предварительным данным, у белуги к началу этой стадии число митотических циклов в температурных границах 10,8—15,1° колеблется между 44,2—47,3 циклами. Таким образом, различия в клеточных поколениях между осетром и севрюгой, с одной стороны, и белугой — с другой, обнаруженные на стадии начала гастрюляции, сохраняются и к началу нейруляции.

Таблица 1

Число митотических циклов за период от осеменения до начала гастрюляции у белуги

| № самки | Средн. т-ра за период от осемен. до нач. гастр. в °С | Ритм митоза при средн. т-ре. в мин. | Продолжительн. периода до гастрюляции |                       |
|---------|--|-------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
|         |  |                                     | в час., мин                           | в числе митот. циклов |
| 1       | 12,2   | 84                                  | 30 <sup>55</sup> —30 <sup>58</sup>    | 22,0                  |
| 2       | 12,7   | 77                                  | 28 <sup>20</sup> —28 <sup>21</sup>    | 22,1                  |
| 3       | 18,0   | 54                                  | 19 <sup>50</sup>                      | 22,0                  |
| 4       | 12,3   | 83                                  | 30 <sup>29</sup> —30 <sup>30</sup>    | 22,3                  |

Таблица 2

Число ядер в центральных срезах у зародышей белуги, осетра и севрюги на стадии начала гастрюляции

| Вид     | Средн. число ядер в срезе в % | Число просчит. срезов | Сравниваемые виды | Отнош. числа ядер с поправк. на относит. толщ. среза | t*   |
|---------|-------------------------------|-----------------------|-------------------|--|------|
| Белуга  | 381±1,05                      | 34                    | Белуга            | 1,65   | 37,0 |
| Осетр   | 300±0,8                       | 34                    | Севрюга           |  |      |
| Севрюга | 258±0,7                       | 50                    | Белуга            | 1,37   | 19,5 |
|         |                               |                       | Осетр             |  |      |
|         |                               |                       | Осетр             | 1,2  | 15,0 |
|         |                               |                       | Севрюга           |  |      |

\* Показатель существенности разности сравниваемых средних. Различия достоверны, если  $t > 3$ .

Результаты опытов эксплантации материала слухового пузырька с последовательных стадий развития приведены в табл. 3 \*\*, из которой видно, что слуховые пузырьки у белуги развиваются из материала, взятого не раньше чем со стадии поздней нейрулы (стадия 22). С завершением нейруляции частота образования слуховых пузырьков быстро возрастает. Одновременно несколько увеличивается их размер, но на всех стадиях он в среднем в два раза меньше размера слуховых пузырьков контрольных зародышей того же возраста. Чувствующие пятна в слуховых пузырьках в небольшом проценте случаев начинают появляться уже с самого начала образования слуховых пузырьков в условиях эксплантации, со стадии 22. На последующих стадиях частота возникновения слуховых пузырьков с чувствующими пятнами увеличивается.

\* В зоне низких температур абсолютные значения характеристик  $\tau_{II}/\tau_0$  больше, но и при этих температурах у белуги они относительно выше, чем у осетра; данные нуждаются в дальнейшем уточнении.

\*\* Для сравнения в табл. 3 включены также ранее полученные (<sup>9</sup>) данные по дифференцировке слухового пузырька в условиях эксплантации у осетра и севрюги.



При эксплантации материала слухового пузырька со стадии широкой нервной пластинки (стадия 20) вместе с прилежащим к нему зачатком продолговатого мозга слуховые пузырьки образуются в 90% случаев, т. е. даже чаще, чем при эксплантации слуховой плакоды с 24-й стадии (без участка продолговатого мозга). При эксплантации материала слухового пузырька с той же, 20-й стадии с подстилающей его мезодермой, но без участка нервной пластинки, в наших опытах (36 эксплантатов) слуховые пузырьки ни в одном случае не возникли.

Сопоставление данных по степени дифференцировки материала слухового пузырька в условиях эксплантации у белуги с результатами, полученными ранее <sup>(9)</sup> для осетра и севрюги (табл. 3), показывает, что у всех 3 видов материал слухового пузырька приобретает способность к образованию слухового пузырька в условиях эксплантации только начиная со стадии поздней нейрулы, когда он приходит в контакт с материалом продолговатого мозга; в дальнейшем эта способность у всех 3 видов нарастает (табл. 3).

Таблица 3

Данные по степени дифференцировки материала слухового пузырька в условиях эксплантации у белуги, осетра и севрюги

| Стадии операций          | Белуга              |                          |                             |                             |                   | Осетр               |                          |                             |           |                   | Севрюга   |                     |                             |      |   |                   |           |
|--------------------------|---------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|---------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------|-------------------|-----------|---------------------|-----------------------------|------|---|-------------------|-----------|
|                          | изуч. экс-плантатов | образов. слух. пузырьков |                             |                             | $\frac{D_9}{D_K}$ | изуч. экс-плантатов | образов. слух. пузырьков |                             |           | $\frac{D_9}{D_K}$ | $t_{B/O}$ | изуч. экс-плантатов | образов. слух. пузырьков    |      |   | $\frac{D_9}{D_K}$ | $t_{B/C}$ |
|                          |                     | всего в %                | в т. ч. с чувств. пятн. в % | в т. ч. с чувств. пятн. в % |                   |                     | всего в %                | в т. ч. с чувств. пятн. в % | всего в % |                   |           |                     | в т. ч. с чувств. пятн. в % |      |   |                   |           |
|                          |                     |                          |                             |                             |                   |                     |                          |                             |           |                   |           |                     |                             |      |   |                   |           |
| 18                       | —                   | —                        | —                           | —                           | 49                | 0                   | —                        | —                           | —         | —                 | 39        | 0                   | —                           | —    | — | —                 |           |
| 19                       | 39                  | 0                        | —                           | —                           | 56                | 0                   | —                        | —                           | —         | —                 | 51        | 0                   | —                           | —    | — | —                 |           |
| 20                       | 38                  | 0                        | —                           | —                           | 34                | 0                   | —                        | —                           | —         | —                 | 37        | 0                   | —                           | —    | — | —                 |           |
| 21                       | 36                  | 0                        | —                           | —                           | 40                | 0                   | —                        | —                           | —         | —                 | 34        | 0                   | —                           | —    | — | —                 |           |
| 22                       | 35                  | 34                       | 8                           | 0,48                        | 62                | 22                  | 7                        | 0,66                        | 8,9       | 58                | 26        | 8                   | 0,65                        | 5,6  |   |                   |           |
| 23                       | 29                  | 76                       | 41                          | 0,50                        | 45                | 47                  | 47                       | 0,73                        | 15,95     | 29                | 45        | 46                  | 0,71                        | 13,7 |   |                   |           |
| 24                       | 30                  | 80                       | 46                          | 0,51                        | 36                | 61                  | 64                       | 0,75                        | 9,95      | 24                | 62        | 60                  | 0,77                        | 7,65 |   |                   |           |
| 20 + нервн. пластинка    | 34                  | 90                       | 53                          | 0,53                        | 42                | 78                  | 70                       | 0,79                        | 8,85      | 25                | 84        | 81                  | 0,80                        | 3,7  |   |                   |           |
| 20 + мезодерм. подстилка | 36                  | 0                        | —                           | —                           | 39                | 0                   | —                        | —                           | —         | —                 | 33        | 0                   | —                           | —    | — |                   |           |

Примечание.  $D_9$  — среднее значение большего диаметра образовавшихся в эксплантате слуховых пузырьков в микронах;  $D_K$  — среднее значение большего диаметра слуховых пузырьков у контрольных зародышей в микронах;  $t$  — критерий достоверности различий процентного выражения частоты образования слуховых пузырьков в эксплантате у 3 видов; Б — белуга, О — осетр, С — севрюга

Соответственно у них обнаружено индуцирующее действие зачатка продолговатого мозга и не отмечено индуцирующего действия мезодермальной подстилки на материал слухового пузырька в условиях эксплантации. Однако наряду с чертами сходства обнаружены и различия: из материала слухового пузырька, взятого на одинаковых стадиях развития, у белуги слуховые пузырьки образуются в большем проценте случаев, чем у осетра и севрюги. Эти различия имеются на всех изученных стадиях, начиная с самой ранней, причем различия статистически достоверны, так как  $t$ -критерий <sup>(13)</sup> во всех случаях больше 2,7 (табл. 3).

Поскольку по мере усиления латентной дифференцировки увеличивается частота образования зачатка, то можно считать, что у белуги латентная дифференцировка материала слухового пузырька на одинаковых стадиях развития выражена несколько сильнее, чем у осетра и севрюги. Однако по со-

вершенству дифференцировки слуховых пузырьков (образованию чувствующих пятен) эти виды не различаются между собой. Процент слуховых пузырьков с чувствующими пятнами у 3 видов на 22—23-й стадиях сходен, а на 24-й у белуги он даже немного ниже. Так как известно, что на характер и полноту дифференцировки влияет объем зачатка (<sup>14-22</sup>), были измерены большие диаметры слуховых пузырьков в эксплантатах и у контрольных зародышей того же возраста у всех трех видов. В табл. 3 приведены относительные размеры слуховых пузырьков ( $D_9/D_K$ ) на последовательных стадиях развития: у белуги они на всех стадиях значительно меньше, чем у осетра и севрюги (табл. 3).

Таким образом, при относительно меньших размерах слухового пузырька у белуги его дифференцировка происходит так же, как у осетра и севрюги, у которых размеры зачатка относительно больше. Этот факт следует, по-видимому, рассматривать также как свидетельство более стойкой дифференцировки материала слухового пузырька у белуги по сравнению с осетром и севрюгой. Чем обусловлены относительно меньшие размеры слуховых пузырьков у белуги, еще не ясно.

Из проведенного сравнения вытекает, что в пределах группы осетровых у видов, у которых практически не было обнаружено различий в клеточных поколениях на одинаковых стадиях развития (осетр и севрюга), соответственно уровень латентной дифференцировки слухового пузырька тоже сходен; в то же время у белуги, у которой гастрულიция наступает на немного более поздней стадии дробления, чем у осетра и севрюги, латентная дифференцировка материала слухового пузырька на соответствующих стадиях выражена несколько сильнее.

Следовательно, корреляция между уровнем латентной дифференцировки и соотношением клеточных поколений на одинаковых стадиях развития, обнаруженная первоначально на амфибиях, имеет место и у представителей семейства осетровых.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
10 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Срематт, Zool. Jahrb. Abt. allgem. Zool. u. Phys., 32, 1 (1912). <sup>2</sup> Д. П. Филатов, Журн. общ. биол., 4, 28 (1943). <sup>3</sup> А. С. Гинзбург, ДАН, 72, 1195 (1950). <sup>4</sup> А. С. Гинзбург, ДАН, 73, 229 (1950). <sup>5</sup> J. Pasteels, J. Embryol. and Exp. Morphol., 1, 5 (1953). <sup>6</sup> Г. В. Лопашов, Механизмы развития зачатков глаз в эмбриогенезе позвоночных, Изд. АН СССР, 1960. <sup>7</sup> Т. А. Детлаф, ДАН, 111, 1149 (1956). <sup>8</sup> Е. В. Крениг, ДАН, 134, 984 (1960). <sup>9</sup> Е. В. Чулицкая, ДАН, 138, № 3 (1961). <sup>10</sup> Т. А. Детлаф, А. С. Гинзбург, Зародышевое развитие осетровых рыб (севрюги, осетра и белуги) в связи с вопросами их разведения, М., 1954. <sup>11</sup> Т. А. Детлаф, А. А. Детлаф, ДАН, 134, 199 (1960). <sup>12</sup> Т. А. Dettlaff, A. A. Dettlaff, Arch. Biol., 72, № 1 (1961). <sup>13</sup> В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе веществ, М., 1960. <sup>14</sup> Д. П. Филатов, Журн. эксп. биол., 1, 137 (1931). <sup>15</sup> Г. В. Лопашов, Biol. Zbl., 55, 606 (1935). <sup>16</sup> Т. А. Детлаф, Тр. Инст. морфогенеза, 6, 187 (1938). <sup>17</sup> T. Yamada, Fol. anat. japon, 19, 131 (1940). <sup>18</sup> J. Holtfreter, J. Exp. Zool., 95, 307 (1944). <sup>19</sup> Г. В. Лопашов, ДАН, 48, 634 (1945). <sup>20</sup> А. С. Гинзбург, Реф. научно-иссл. работ. за 1944 г., отд. биол. наук, Изд. АН СССР, 1945. <sup>21</sup> P. Weiss, G. Andres, J. Exp., Zool., 121, 449 (1952). <sup>22</sup> W. B. Mischmore, J. Exp. Zool., 134, 293 (1957).



Н. А. КОСАРЕВА

## О НАРУШЕНИИ УГЛЕВОДНОГО ОБМЕНА КАРПОВЫХ РЫБ ПРИ ИНВАЗИЯХ ЛИГУЛЕЗОМ И ДИГРАММОЗОМ

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 15 III 1961)

Вопрос о лигулезе и диграммозе приобретает ныне особое значение, так как эти инвазии являются наиболее широко распространенными у карповых рыб водохранилищ. Названные гельминтозы вызывают гибель карповых и наносят большой ущерб хозяйству<sup>(2, 4, 8)</sup>.

Работами ряда авторов<sup>(9, 12, 4, 7, 3)</sup> установлено отрицательное влияние плероцеркоидов *Ligula intestinalis* (L.), *Digramma interrupta* (Rud.) на картину крови, упитанность и рост, содержание жира и воспроизводительную систему карповых рыб.

Углеводный обмен рыб, инвазированных ремнецами, до сих пор не изучался. Важность же биохимического подхода к анализу болезненных явлений при гельминтозах вновь недавно была подчеркнута К. И. Скрябиным<sup>(10)</sup>. Сведения об углеводном обмене лигул содержатся в работах Г. С. Маркова<sup>(5, 6)</sup>.

Изучение вопроса об изменении содержания гликогена у рыб раскрывает еще одну сторону патогенеза при этом гельминтозе, поскольку гликоген — один из основных энергетических источников, необходимый для нормальных процессов жизнедеятельности животных.

Мы проанализировали содержание гликогена в печени (углеводном депо) зараженных и здоровых рыб: плотвы — *Rutilus rutilus* (L.), лещей — *Abramis brama* (L.), густеры — *Blicca bjoerkna* (L). Материал собирался в 1956—1958 гг. в водохранилищах Волго-Донского судоходного канала имени В. И. Ленина. Для анализа использовалась инвазированная ремнецами и здоровая рыба одного возраста из одного и того же улова. При сравнении учитывались время и место взятия проб. Кусочки печени живой рыбы на месте улова фиксировались абсолютным спиртом. Перед анализом пробы высушивались до постоянного веса. Для получения достаточной навески однородные пробы часто объединялись. Таким образом, по материалам от 54 рыб сделано 20 анализов. После гидролиза глюкозы определялась методом капельного анализа<sup>(1)</sup>. При пересчете глюкозы в гликоген применялся коэффициент 0,91.

Прежде всего мы установили уровень гликогена печени у здоровых лещей и плотвы (исследовано 22 рыбы, сделано 6 анализов). Уровень гликогена печени карповых рыб зависит, как оказалось, от сезонных кормовых изменений. Так, мы вправе сравнить лещей верхнего плеса Цимлянского водохранилища (Песковатка) с таковыми Карповского водохранилища, которое через посредство тринадцатого шлюза соединяется с Цимлянским морем. В печени леща запасы гликогена определяются осенью (октябрь) 10,78 мг-%, весной (май) 5,61 мг-%. Осенью мы имели дело с упитанной рыбой (средний вес 475 г), весной же — с рыбой, которая еще не приступала к летне-осеннему нагулу (средний вес 268,3 г). Заметим, что средняя длина осенних и весенних рыб была одинаковой: 22,6—22,2 см.

Фактором, влияющим на нормальное содержание гликогена в печени, является также видовая специфика рыб. У осенней плотвы из Варваровского



водохранилища (длина тела 20 см, вес 202,5 г) гликогена было 9,06 мг-%, у осенних лещей 10,78 мг-%.

Запасы гликогена зависят также от возраста рыб. В Береславском водохранилище гликоген в печени лещей среднего промыслового размера (длина тела 22,3 см вес 215 г) составляет 10,78 мг-%. В верхнем плесе Цимлянского моря (Песковатка) в печени лещей такого же размера (длина тела 22,6 см, вес 237,5 г) гликогена было 10,84 мг-%. Из Варваровского водохранилища

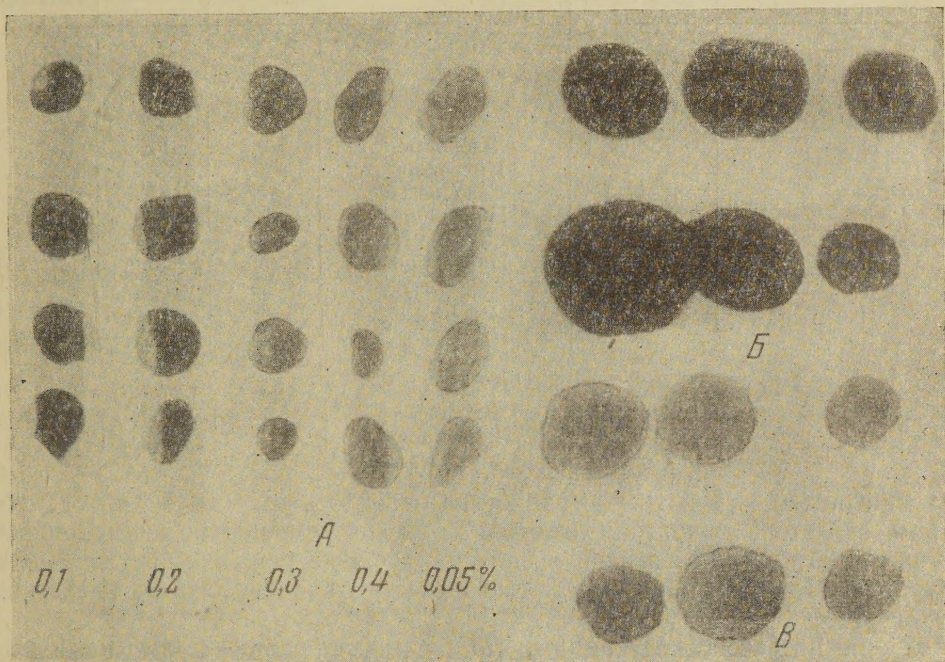


Рис. 1. Хроматограммы, отражающие содержание глюкозы в разных пробах из печени лещей. А — стандартная шкала, Б — проба из здоровой, В — проба из инвазированной рыбы

мы имели материал лишь от мелких молодых лещей (длина тела 14 см, вес 76 г); гликогена в печени этих рыб было очень мало, что, по нашему мнению, является следствием и меньших размеров лещей, и худших кормовых условий Варваровского водохранилища. Различий в содержании гликогена в самцах и самках рыб мы не заметили.

Таким образом, уровень гликогена печени здоровых рыб зависит от единства организма и условий его жизни. Колебания в зависимости от различных условий не превышают 100% от его наибольшего уровня.

Весьма важным фактором, обуславливающим снижение гликогена у рыб, оказывается паразитирование у них ремнецов. Из табл. 1 и рис. 1 видно, что в различных водохранилищах как весной, так и осенью у лещей и плотвы содержание гликогена в печени инвазированных ремнецами хозяев в 2,8—3,7 раза (в среднем в 2,2 раза) меньше, чем в печени здоровых рыб. Нам удалось собрать в одном улове материал лишь по инвазированной осенней густере Карповского водохранилища. Пробы взяты от 4 рыб, навеска сухого вещества печени 370 мг, содержание гликогена 5,09 мг-%.

Одной из причин указанного патологического действия ремнецов является то, что пищу этих гельминтов в значительной мере составляет глюкоза тела хозяина, причем уровень запасов гликогена (33,7% сухого веса (6)) во много раз превышает таковой в печени рыб. Полного исчезновения гликогена у хозяев не происходит: убыль его, как известно<sup>(11)</sup>, стимулирует биосинтез.



Мы сопоставили также размеры ремнецов и запасы гликогена в печени инвазированных рыб. Так, при длине ремнецов в 24 см и весе 7,2 г гликогена в печени лещей было 3,42 мг-%, при паразитировании более крупных

Таблица 1

Запасы гликогена в печени здоровых и инвазированных карповых рыб

| Водохранилище | Дата сбора материала | Состояние рыб   | Число рыб в пробе | Навеска сух. вещ. печени, мг | Гликоген, мг-% |
|---------------|----------------------|-----------------|-------------------|------------------------------|----------------|
| Лещи          |                      |                 |                   |                              |                |
| Береславское  | 21 X 1958 г.         | Здоровые        | 3                 | 525                          | 10,78          |
|               |                      | Инвазированных. | 3                 | 380                          | 2,87           |
| Карповское    | 5—11 V 1956 г.       | Здоровые        | 6                 | 772                          | 5,61           |
|               |                      | Инвазированных. | 3                 | 235                          | 1,98           |
| Цимлянское    | 23 X 1958 г.         | Здоровые        | 2                 | 450                          | 10,84          |
|               |                      | Инвазированных. | 5                 | 650                          | 7,20           |
| Итого         |                      | Здоровые        |                   |                              | 9,06           |
|               |                      | Инвазированных. |                   |                              | 3,98           |
| Плотва        |                      |                 |                   |                              |                |
| Варваровское  | 21 X 1958 г.         | Здоровые        | 2                 | 320                          | 9,06           |
|               |                      | Инвазированных. | 1                 | 45                           | Следы          |

гельминтов (76,8 см и 18,1 г) гликогена оказалось больше: 7,2 мг-%. Эти данные свидетельствуют лишь о том, что размеры ремнецов не всегда влияют на запасы гликогена в печени хозяев. Нарушение ремнецами углеводного обмена рыб главным образом должно зависеть от токсического воздействия гельминтов.

Весьма интересно подчеркнуть, что и у инвазированных ремнецами рыб уровень гликогена зависит от сезона. Так, у весенних лещей из Карповского водохранилища (средняя длина 17 см, средний вес 156 г) гликогена содержалось 1,98 мг-%, у осенних же лещей из Цимлянского водохранилища (средняя длина 21,5 см, средний вес 208 г) гликогена обнаружено 7,2 мг-%. Видимо, как и в случае со здоровыми лещами, на весенней рыбе сказывается зимовка и еще слабое питание рыб в мае. Осенняя же рыба, после летней жировки, более упитана.

Суммируя наши исследования по запасам жира <sup>(3)</sup> и гликогена у карповых рыб, мы отмечаем резкое изменение количественных показателей химического состава печени инвазированных ремнецами хозяев. У здоровых осенних лещей жир составляет 62% сухого веса печени, гликоген 9,12 мг-%; у инвазированных рыб 36% и 3,43 мг-% соответственно.

Сталинградский государственный педагогический институт им. А. С. Серафимовича

Поступило  
14 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

А. В. Б о я р к и н, Сборн. статей, Изд. АН СССР, 1957 <sup>2</sup> В. Н. В о о р е, Зоол. журн., 29, в. 4, 323, (1950). <sup>3</sup> Н. А. К о с а р е в а, Проблемы паразитологии, Тр. III научн. конфер. паразитологов УССР, Киев, 1960. <sup>4</sup> А. Ф. К о ш е в а, Зоол. журн., 35, 11, 1629 (1956). <sup>5</sup> Г. М. М а р к о в, Зоол. журн., 22, 1, 3 (1943). <sup>6</sup> Г. С. М а р к о в, Основные проблемы паразитологии рыб, Л., 1958. <sup>7</sup> А. В. Р е ш е т н и к о в а, Тез. докл. X совещ. по природноочаговым болезням человека и паразитологическим проблемам Л., 1959. <sup>8</sup> А. В. Р е ш е т н и к о в а, Тез. докл. научн. конфер. Всесоюзн. общ. гельминтологов, 1960. <sup>9</sup> О. Д. С а д к о в с к а я, Работы по гельминтологии к 75-летию академика К. И. Скрябина, Изд. АН СССР, 1953 <sup>10</sup> К. И. С к р я б и н, Тр. гельминтол. лабораторий АН СССР, 10, 3, 1960. <sup>11</sup> Б. Н. С т е п а н е н к о, А. Н. П е т р о в а, Е. Л. Р о з е н ф е л ь д, Изв. АН СССР, сер. биол., 1, 89 (1951). <sup>12</sup> А. Ю. Ш п о л я н с к а я, ДАН, 90, № 2, 319 (1953).